



TESIS-TK2541

**ANALISIS PENGARUH SILIKA TERHADAP AKTIVITAS
FOTOKATALITIK NANOPARTIKEL *ZINC OXIDE***

IVA MAULA

NRP. 2312 201 205

DOSEN PEMBIMBING

Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M. Eng

Dr. Widiyastuti, ST. MT

PROGRAM MAGISTER

JURUSAN TEKNIK KIMIA

FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2015



THESIS-TK2541
ANALYSIS EFFECT OF SILICA TO THE PHOTOCATALYTIC
OF ZINC OXIDE NANOPARTICLE

IVA MAULA
NRP. 2312 201 205

SUPERVISOR

Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M. Eng

Dr. Widiyastuti, ST. MT

MAGISTER PROGRAMME

CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT

FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY

SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY

SURABAYA

2015

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Teknik (MT)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

Iva Maula

NRP. 2312201205

Tanggal Ujian : 15 Januari 2015

Periode Wisuda : Maret 2015

setujui Oleh :

Prof. Dr. Ir. Sugeng Winardi, M.Eng (Pembimbing)

NIP. 1952 09 16 1980 03 1002

Dr. Widiyastuti, ST. MT (Pembimbing)

NIP. 1975 03 06 2002 12 2002

Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng (Penguji)

NIP. 1967 02 03 1991 02 1001

Dr. Siti Machmudah, ST. M.Eng (Penguji)

NIP. 1973 05 12 1999 03 2001

Direktur Program Pascasarjana,

Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, M.T.

NIP. 1964 04 05 1990 02 1001

ANALISIS PENGARUH SILIKA TERHADAP AKTIVITAS FOTOKATALITIK NANOPARTIKEL *ZINC OXIDE*

Nama : Iva Maula (2312 201 205)
Jurusan : Teknik Kimia FTI-ITS
Pembimbing : Prof. Dr. Ir Sugeng Winardi, M Eng
Dr. Widiyastuti, ST. MT

ABSTRAK

ZnO telah menunjukkan sebagai fotokatalis yang menjanjikan dalam degradasi senyawa polutan organik dibandingkan dengan Titanium oksida (TiO_2). Silika (SiO_2) adalah bahan organik yang menjanjikan untuk digunakan sebagai komposit bahan ZnO nanopartikel karena secara kimiawi stabil kecuali dalam asam kuat atau basa. Selain itu, silika memiliki indeks bias rendah, yang dapat berkontribusi terhadap eksitasi efektif oleh sinar ultraviolet. Metode sonikasi digunakan untuk mensintesis ZnO nanoflower dengan menggunakan zinc nitrat sebagai prekursor.

ZnO nanopartikel dikarakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD), spektrometri UV-Visible, Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier transform IR (FTIR) dan BET (Brunauer - Emmett- Teller). Hasil analisa XRD menunjukkan pembentukan nanopartikel dengan struktur ZnO heksagonal. Aktivitas fotokatalitik ZnO dievaluasi dengan mengukur degradasi larutan Methylene Biru (MB) dibawah sinar matahari. Absorbansi metilen biru yang dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm. Hasil analisis menunjukkan penambahan silika dibawah 0.1 M tidak mempengaruhi aktivitas fotokatalitik ZnO.

Kata kunci : Komposit, Sonikasi, Methylene Blue, Degradasi

ANALYSIS EFFECT OF SILICA TO THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF *ZINC OXIDE* NANOPARTICLE

Name of Student :Iva Maula (2312 201 205)
Major :Chemical Engineering FTI-ITS
Teacher of Advisor :Prof. Dr. Ir Sugeng Winardi, M Eng
Dr. Widiyastuti, ST. MT

ABSTRACT

ZnO has shown a great promise as a photocatalyst being employed in degradation of organic pollutant compounds compared to Titanium oxide (TiO_2). Silica (SiO_2) is a promising inorganic material for use as material composite for ZnO nanoparticle since it is chemically stable except in a strong acid or base. In addition, silica has a low refractive index, which can contribute to effective excitation by ultraviolet light. A sonication method was employed to synthesize flower-like ZnO by using zinc nitrate as a starting material.

The ZnO nanoparticle were characterized by X-ray diffraction, UV-Visible spectrometry, Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier-transform IR (FTIR) and BET (Brunauer-Emmett- Teller). The X-ray diffraction analysis of the sample showed the formation of nanopowder with wurtzite ZnO structure. The photocatalytic activities of ZnO were evaluated by measuring the degradation of Methylene Blue (MB) in water under the solar radiation. The absorbance of methylene blue were analyzed using Uv-vis Spectrophotometer at a wavelength of 664 nm. These result indicate that the addition of silica under 0.1 M did not affect the photocatalytic activity ZnO.

Keywords : Composite, Sonication, Methylene Blue, Degradation

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Tuhan YME yang telah memberikan rahmat dan hidayah-Nya sehingga kami dapat menyelesaikan proposal thesis yang berjudul

“Analisis Pengaruh Silika Terhadap Aktivitas Fotokatalitik Nanopartikel ZnO” tepat pada waktunya. Proposal thesis ini disusun untuk memenuhi salah satu prasyarat dalam menyelesaikan program Studi Magister (S2) Jurusan Teknik Kimia, Bidang Keahlian Teknologi Proses, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh November Surabaya.

Pada kesempatan ini kami ingin menyampaikan terimakasih kepada semua pihak atas segala dukungan dan bantuan yang telah diberikan sehingga proposal thesis ini dapat kami selesaikan diantaranya:

1. Kedua orang tua dan saudara-saudara kami atas doa, bimbingan, perhatian, dan kasih sayang yang selalu tercurah selama ini.
2. Bapak Prof. Dr. Ir Sugeng Winardi, M.Eng dan Ibu Dr.Widiyastuti, ST, MT. selaku dosen pembimbing atas bimbingan dan saran yang telah diberikan.
3. Teman-teman kami di laboratorium Mekanika Fluida & Pencampuran yang tidak dapat kami sebutkan satu persatu.

Kami menyadari masih banyak kekurangan dalam penulisan laporan proposal ini, yang membutuhkan saran demi penyempurnaannya.

Surabaya, Januari 2015

Penyusun

DAFTAR ISI

ABSTRAK	i
LEMBAR PERSETUJUAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
DAFTAR ISI	v
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR TABEL	xi
BAB I PENDAHULUAN	
I.1 Latar Belakang	1
I.2 Perumusan Masalah	3
I.3 Batasan Masalah	4
I.4 Tujuan dan Manfaat Penelitian	4
I.5 Penelitian Terdahulu	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Karakteristik <i>Zinc Oxide</i> (ZnO)	5
2.2 Karakteristik Silika	6
2.3 Pembuatan Sol Silika dengan Metode Pertukaran Ion	9
2.4 Pembuatan Sol ZnO dengan Menggunakan Metode Sonikasi	13
2.5 Mekanisme Proses Fotokatalitik	17
2.6 Analisis Model Kinetika Penyerapan	21
BAB III METODOLOGI	
3.1 Tahap Persiapan	22
3.2 Tahap Pelaksanaan	22
3.2.1 Pembuatan sol ZnO dengan metode liquid phase	22
3.2.2 Pembuatan sol Silika dengan metode pertukaran ion	23
2.2.3 Pembuatan partikel ZnO-Silika dengan metode sonikasi	24
3.3 Variabel Penelitian	25
3.4 Mengukur aktivitas fotokatalitik	25
3.5 Analisa	26

BAB IV	HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	
4.1	Mekanisme Reaksi	27
4.1.1	Pembentukan partikel ZnO	27
4.1.2	Pembentukan partikel Silika	30
4.2	Pengaruh pH dan waktu pengeringan	32
4.3	Pengaruh jenis mode yang digunakan	40
4.4	Pengaruh laju alir nitrogen	47
4.5	Pengaruh waktu sonikasi	53
4.6	Pengaruh penambahan silika	59
4.7	Analisa photoluminesens	69
BAB V	KESIMPULAN	71
	DAFTAR PUSTAKA	xii

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Sifat <i>Zinc Oxide</i>	6
Tabel 2.2	Berat jenis silika kristal dan silika amorf pada suhu 273 K	7
Tabel 2.3	Sifat <i>waterglass</i>	9
Tabel 3.1	Tabel variabel pembuatan partikel ZnO murni	25
Tabel 3.2	Tabel variabel pembuatan partikel nanokomposit ZnO-Silika pada waktu pengeringan 12 jam	25
Tabel 4.1	Korelasi hubungan antara jumlah larutan NH_4OH yang ditambahkan dengan pH larutan dan nilai K_{sp} larutan	28
Tabel 4.2	Parameter partikel yang dihasilkan berdasarkan variasi pH larutan dan waktu pengeringan	33
Tabel 4.3	Aktivitas fotokatalitik berdasarkan variasi pH larutan dan waktu pengeringan terhadap waktu dan nilai k	40
Tabel 4.4	Parameter partikel yang dihasilkan berdasarkan variasi mode	43
Tabel 4.5	Aktivitas fotokatalitik berdasarkan variasi mode terhadap waktu dan nilai k	46
Tabel 4.6	Parameter partikel yang dihasilkan berdasarkan variasi laju alir nitrogen	47
Tabel 4.7	Aktivitas fotokatalitik berdasarkan laju alir nitrogen terhadap waktu dan nilai k	52
Tabel 4.8	Parameter partikel yang dihasilkan berdasarkan waktu sonikasi	55
Tabel 4.9	Aktivitas fotokatalitik berdasarkan waktu sonikasi terhadap waktu dan nilai k	59
Tabel 4.10	Parameter partikel yang dihasilkan berdasarkan penambahan silika	64
Tabel 4.11	Aktivitas fotokatalitik berdasarkan penambahan silika terhadap waktu dan nilai k	68

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur kristal ZnO (a) <i>wurtzite</i> (b) <i>zincblende</i> (c) <i>rocksalt</i>	5
Gambar 2.2	Bentuk tetrahedral yang ditunjukkan dengan berbagai cara (a) model <i>ball and stick</i> (b) <i>solid tetrahedron</i> (c) <i>skeletal tetrahedron</i> (d) model <i>space-filling</i>	7
Gambar 2.3	Struktur silika (a) amorf (b) kristal	8
Gambar 2.4	Skema pembuatan sol silika dengan metode pertukaran ion	10
Gambar 2.5	Pengaruh pH pada stabilitas (waktu gel) sistem sol silika-air	12
Gambar 2.6	Kavitasi sementara	13
Gambar 2.7	Tiga tempat penyebab pecahnya gelembung	14
Gambar 2.8	Proses pembentukan elektron-hole pada partikel fotokatalis dan beberapa mekanisme diantaranya a) Sinar yang memicu pembentukan elektron-hole dan elektron b) elektron-hole yang digunakan dalam pembentukan kelompok OH^{\cdot} menyebabkan proses oksidasi c) elektron digunakan dalam sejumlah proses reduksi d) elektron dan elektron-hole dapat bergabung kembali yang menyebabkan proses menjadi tidak efisien	18
Gambar 3.1	Pembuatan partikel ZnO	23
Gambar 3.2	Pembuatan sol Silika	24
Gambar 3.3	Sintesa ZnO-Silika dengan menggunakan metode sonikasi	24
Gambar 3.4	Peralatan untuk proses fotokatalitik	26
Gambar 4.1	Mekanisme pembentukan partikel ZnO nanoflower	29
Gambar 4.2	Hasil uji analisa zeta potensial sol silika	30
Gambar 4.3	Hasil uji analisa <i>Particle Size Distribution</i> (PSD) sol silika	31
Gambar 4.4	SEM partikel ZnO pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode <i>continous</i> selama 1 jam untuk variasi pH dan waktu pengeringan (a) Zn 01 (b) Zn 02 (c) Zn 03 (d) Zn 04	32

Gambar 4.5	XRD partikel ZnO pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode <i>continuous</i> selama 1 jam untuk variasi pH dan waktu pengeringan (a) Zn 01 (b) Zn 02 (c) Zn 03 (d) Zn 04	34
Gambar 4.6	FTIR partikel ZnO pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode <i>continuous</i> selama 1 jam untuk variasi pH dan waktu pengeringan (a) Zn 02 (b) Zn 04	36
Gambar 4.7	Aktivitas fotokatalitik <i>methylene blue</i> tanpa partikel ZnO	37
Gambar 4.8	Aktivitas fotokatalitik partikel ZnO pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2 L/min mode <i>continuous</i> selama 1 jam untuk variasi pH dan waktu pengeringan (a) Zn 01 (b) Zn 02 (c) Zn 03 (d) Zn 04	38
Gambar 4.9	Kurva $\ln(A_0/A)$ vs t fotodegradasi MB variasi pH dan waktu pengeringan	39
Gambar 4.10	SEM partikel ZnO variasi jenis mode yang digunakan dengan pH larutan awal ≈ 10 pada sistem terbuka selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam (a) Zn 10 (b) Zn 11 (c) Zn 12	41
Gambar 4.11	XRD partikel ZnO dengan pH larutan awal ≈ 10 variasi jenis mode yang digunakan pada sistem terbuka selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam	42
Gambar 4.12	FTIR partikel ZnO dengan pH larutan awal ≈ 10 variasi jenis mode yang digunakan pada sistem terbuka selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam	44
Gambar 4.13	Aktivitas fotokatalitik partikel ZnO dengan pH larutan awal ≈ 10 variasi jenis mode yang digunakan pada sistem terbuka selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam (a) Zn 10 (b) Zn 11 (c) Zn 12	45
Gambar 4.14	Kurva $\ln(A_0/A)$ vs t degradasi MB partikel ZnO dengan pH larutan awal ≈ 10 variasi jenis mode yang digunakan pada sistem terbuka selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam	46

Gambar 4.15	SEM partikel ZnO pada sistem tertutup mode <i>continuous</i> selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam (a) Zn 02 (b) Zn 05	47
Gambar 4.16	XRD partikel ZnO variasi laju alir nitrogen pada sistem tertutup mode <i>continuous</i> selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam	49
Gambar 4.17	FTIR partikel ZnO variasi laju alir nitrogen pada sistem tertutup mode <i>continuous</i> selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam	50
Gambar 4.18	Aktivitas fotokatalitik partikel ZnO variasi laju alir nitrogen pada sistem tertutup mode <i>continous</i> waktu pengeringan 12 jam (a) Zn 05 (b) Zn 02	51
Gambar 4.19	Kurva $\ln(A_0/A)$ vs t fotodegradasi MB variasi laju alir nitrogen pada sistem tertutup mode <i>continuous</i> selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam	52
Gambar 4.20	SEM partikel ZnO variasi waktu sonikasi pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode <i>continuous</i> dengan waktu pengeringan 12 jam (a) Zn 02 (b) Zn 06 (c) Zn 07 (d) Zn 08	53
Gambar 4.21	XRD partikel ZnO variasi waktu sonikasi pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode <i>continous</i> dengan waktu pengeringan 12 jam	54
Gambar 4.22	FTIR partikel ZnO variasi waktu sonikasi pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode <i>continous</i> dengan waktu pengeringan 12 jam	56
Gambar 4.23	Aktivitas fotokatalitik partikel ZnO variasi waktu sonikasi pada sistem tertutup laju alir 2L/min mode <i>continous</i> dengan waktu pengeringan 12 (a) Zn 02 (b) Zn 07 (c) Zn 08	57
Gambar 4.24	Kurva $\ln(A_0/A)$ vs t fotodegradasi MB variasi waktu sonikasi pada sistem tertutup laju alir 2L/min mode <i>continous</i> waktu pengeringan 12 jam	58

Gambar 4.25	SEM partikel ZnO-Silika variasi konsentrasi silika pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode <i>continuous</i> waktu sonikasi selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam (a) Zn-Si 01 (b) Zn-Si 02 (c) ZnO-Si 07	60
Gambar 4.26	SEM partikel ZnO-Silika variasi waktu penambahan silika pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode <i>continuous</i> waktu sonikasi selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam (a) Zn-Si 02 (b) Zn-Si 03 (c) Zn-Si 04	61
Gambar 4.27	SEM partikel ZnO-Silika variasi sumber silika pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode <i>continuous</i> waktu sonikasi selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam (a) Zn-Si 01 (b) Zn-Si 08	62
Gambar 4.28	XRD partikel komposit ZnO-Silika pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min menggunakan mode <i>continuous</i> waktu pengeringan 12 jam	63
Gambar 4.29	XRD Silika murni	64
Gambar 4.30	FTIR partikel komposit ZnO-Silika variasi penambahan silika pada sistem tertutup laju alir 2L/min mode <i>continuous</i> waktu pengeringan 12 jam	65
Gambar 4.31	Aktivitas fotokatalitik partikel komposit ZnO-silika pada sistem tertutup mode <i>continuous</i> waktu pengeringan 12 jam	67
Gambar 4.32	Kurva $\ln(A_0/A)$ vs t fotodegradasi MB partikel komposit ZnO-silika	68
Gambar 4.33	Struktur pita energi dari partikel ZnO bersama dengan mekanisme dari fotoluminesen dan fotokatalis . (V_o : kekosongan oksigen , V_{Zn} : kekosongan Zn , O_i : oksigen interstitial , Zn_i : interstitial Zn)	69
Gambar 4.34	Analisa PL partikel ZnO murni dan partikel nanokomposit ZnO-silika	70

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M., Iskandar, F. & Okuyama, K., "Stable Photoluminescence of Zinc Oxide Quantum Dots in Silica Nanoparticles Matrix Prepared by Combined Sol-gel and Spray Drying Methode", *Journal of Applied Physics* 2001, VOL. 89, Number 11, 6431-6434
- Abdullah, M., Y. Virgus, Nirmin & Khairurrijal, "Sintesis Nanomaterial", *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi* ISSN 1979-0880 Vol. 1 No.2, Juli 2008 Review, 33-57
- Abdullah, M., "Pengontrolan Spectrum Luminisens nanopartikel ZnO dengan melalui trapping dalam matriks SiO₂ dengan metode Spray Drying", *INTEGRAL* 2004, Vol. 9 No. 2, Juli 2004, 66-75
- Alias, S.S., Ismail, A.B. & Mohamad, A.A., "Effect of pH on ZnO Nanoparticle Properties Synthesized by Sol-Gel Centrifugation", *Journal of Alloys and Compounds* 2010, 499, 231-237
- Askarinejad, A., Alavi, M.A. & Morsali, A., "Sonochemically Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: A Novel Direct Method", *Journal Chemical Engineering* 2011, 30, 3
- Balkis, Ratna & Setyawan, H., "Sintesa Silika Berpori dengan Metode Dual Templating dan Waterglass", *Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi*, Edisi Khusus 2009, 13-18
- Best, P. E., Carangelo, R. M., Markham, J. R., & Solomon, P. R., "Extension of Emission-Transmission Technique to Particulate Samples Using FT-IR", *Combustion and Flame* 1986, 66, 47-66
- Bhagat, .S., Kim, Y., Moon, M., Ahn, Y. & Yeo, J., " A Cost-effective and Fast Synthesis of Nanoporous SiO₂ Aerogel Powders Using Waterglass via Ambient Pressure Drying Route", *Solid State Science* 2007, 628 – 635
- Brinker, C.J. & Scherer, G.W., " Sol-Gel- Glass:I, Gelation and Gel Structure", *Journal of Non-Crystalline Solids* 1985, 70, 301-322
- Chang, H., Park, J.H., & Jang, H.D., "Flame Synthesis of Silica Nanoparticles by Adopting Two-Fluid Nozzle Spray", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2008, 313-314, 140-144
- Deng, Y., Wang, C., Hu, J., Yang, W. & Fu, S., "Investigation of Formation of Silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel process approach", *Colloid and Surface* 2005, 262
- Dong, L., Liu, Y.C., Tong, Y.H., Xiao, Z.Y., Zhang, J.Y., Lu, Y.M., Shen, D.Z. & Fan, X.W., "Preparation of ZnO colloids by aggregation of the nanocrystal subunits", *Journal of Colloid and Interface Science* 2005, 283, 380-384
- Dodd, A.C., McKinley, A.J., Saunders, M. & Tzusuki, T., "Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide", *Journal of Nanoparticle Research* 2006, 8, 43-51
- Elamin, N. & Elsanousi, A., "Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity", *Journal of Applied and Industrial Sciences* 2013, 1, 32-35
- Ernawati, L. & Faridah, L., "Preparasi Film ZnO-Silika Nanokomposit Dengan Metode So-gel", *Skripsi* 2010, Institut Teknologi Sepuluh November Surabaya

- Eslamian, M., & Ashgriz, N., "Effect of Precursor, Ambient Pressure, and Temperature on The Morphology, Crystallinity, and Decomposition of Powders Prepared by Spray Pyrolysis and Drying", *Powder Technology* 2006, 167, 149-159
- Fatin, S.O., Lim, H.N., Tan, W.T & Huang, N.M., "Comparison of Photocatalytic Activity and Cyclic Voltammetry of Zinc Oxide and Titanium Dioxide Nanoparticles toward Degradation of Methylene Blue", *International Journal of Electrochemical Science* 2012, 7, 9074-9084
- Georgiou, P., Kolokotronis, K. & Simitzis, J., "Synthesis of ZnO Nanostuctures by Hydrothermal Method", *Journal of Nano Research* 2009, 6, 157-168
- Hagura, N., Takeuchi, T., Takayama, S., Iskandar, F. & Okuyama, K., "Enhanced photoluminescence of ZnO-SiO₂ Nanocomposite Particles and The Analyses of stucture and Composition", *Journal of Luminescence* 2011, 131, 138-146
- Ho, Y.S., McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption process", *Process Biochemistry* 1999, 34, 451-465
- Iler, R. K. *The Colloidal Chemistry of Silica and Silicates*; Cornell University Press:Ithaca 1955
- Jang, H.D., Chang, H., Suh,Y. & Okuyama, K., "Synthesis of SiO₂ Nanoparticles from Sprayed Droplets of Tetraethylorthosilicate by The Flame Spray Pyrolysis", *Current Applied Physics* 2006, 6S1, e110-e113
- Kammler, H. K., Madler, L. & Pratsinis, S. E., "Flame Synthesis of Nanoparticles", *Chemical Engineering and Technology* 2001, 24, 583-596
- Kumar, R.J., Diamant, A., & Gedanken, "Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates", *Chem. Mater* 2000, 2301-2305
- Lai, Y., Meng, M., Yu, Y., Wang, X., Ding, T., " Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance", *Applied Catalyst B: Enviromental* 2011, 105, 335-345
- Laine, R. M., Baranwal, R., Hinklin, T., Treadwell, D., Sutorik, A., Bickmore, C., Waldner, K. & Neo, S.S., "Making Nanosized Oxide Powders from Precursors by Flame Spray Pyrolysis", *Key. Eng. Mat* 1999, 159, 17-24
- Lasa, D.H., Serrano, B & Salaices, M., "Photocatalytic Reaction Engineering", Springer Science 2005
- Lanje, A.S., Sharma, S.J., Ningthoujam, R.S., Ahn, J.S., Pode, R.S., "Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method" *Advanced Powder Technology* 2013, 24,331-335
- Lee, S., "Fabrication of a solution-processed thin-film transistor using zinc oxide nanoparticles and zinc acetate", *Superlattices and Microstructures* 2007, 42, 361
- Lenggoro, I. W., Hata, T., Iskandar, F., Lunden, M. M., & Okuyama, K., "An Experimental and Modeling Investigation of Particle Production by Spray Pyrolysis Using a Laminar Flow Aerosol Reactor", *Journal of Materials Research* 2000, 15(3), 733-743

- Liu, C.H., Wang, X.J., Mao, Y. & Chen, S.R., "The Preparation and Growth of Colloidal Particles of Concentrated Silica Sols", *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1991, 74, 1-13
- Lu, N., Lu, X., Jin, X. & Lu, C., "Preparation and Characterization of UV-curable ZnO/polymer Nanocomposite Films", *Polym Int* 2007, 138-143
- Madler, L., Kammler, H.K., Mueller, R. & Pratsinis, S.E., "Controlled Synthesis of Nanostructured Particles by Flame Spray Pyrolysis", *Aerosol Science* 2002, 33, 369-389
- Marczak, R., Segets, D., Voigt, M. & Peukert, W., "Optimum Between Purification And Colloidal Stability Of ZnO Nanoparticles", *Advanced Powder Technology* 2010, 21, 41-49
- Meng, Z. & Juan, Z., "Wastewater treatment by photocatalytic oxidation of Nano ZnO", *Global Environmental Policy in Japan* 2008, 12, 1-9
- Milenova, K., Stambolova, I., Blaskov, F., Eliyas, A., Vassilev, S., Siphochka, M., "The Effect Of Introducing Copper Dopant On The Photocatalytic Activity Of ZnO Nanoparticles", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* 2013, 48, 259-264
- Mishra, P., "Growth mechanism and photoluminescence property of flower-like ZnO nanostructures synthesized by starch-assisted sonochemical method", *Ultrasonics Sonochemistry* 2010, 17, 560
- Narayanan, R., & Laine, R. M., "Synthesis and Characterization of Precursors for Group II Metal Aluminates", *Applied Organometallic Chemistry* 1997, 11, 919-927
- Pawar, R.C., Kim, H., and Lee, C.S., "Defect-controlled growth of ZnO nanostructures using its different zinc precursors and their application for effective photodegradation", *Current Applied Physics* 2014, 14, 621-629
- Peters, D., "Ultrasound in materials chemistry", *Journal Material Chemistry* 1996, 6, 1605-1618
- Sahu, D., Acharya, B.S., Bag, B.P., Singh, Th Basanta., Gartia, R.K., "Probing The Surface States in Nano ZnO Powder Synthesized by Sonication Method: Photo and Thermo-luminescence Studies", *Journal of Luminescence* 2010, 130, 1371-1378
- Schwertfeger, F., Frank, D. & Schmidt, "Application for Silica Aerogel Product", *Journal of Non-Crystalline Solid* 1998, 225, 21
- Siddiquey, A.I., Furusawa, T., Sato, M., Bahadur, M.N., Alam, M.M. & Suzuki, N., "Sonochemical synthesis, photocatalytic activity and optical properties of silica coated ZnO nanoparticles", *Ultrasonic Chemistry* 2012, 19, 750-755
- Spanhel, Lubomir & Marc A. Anderson, "Semiconductor Clusters in the Sol-gel Process: Quantized Aggregation, Gelation and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids", *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2826-2833
- Suslick, K.S., "Sonochemical synthesis of amorphous iron", *Nature* 1991, 353, 414
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., "Fundamentals of Analytical Chemistry", BROOKS/COLE CENGAGE learning ISBN-10 0-534-41797-3, Eighth edition, A6-A11

- Widodo, S., "Teknologi Sol-gel Pada Pembuatan Nano Kristalin Metal Oksida Untuk Aplikasi Sensor Gas", Seminar Rekayasa Kimia dan Proses 2010, ISSN 1411-4216
- Winardi, S., Kusdianto & Widiyastuti, "Preparasi Film ZnO-Silika Nanokomposit Dengan Metode Sol-gel", Prosoding Seminar Nasional Teknik Kimia Kejuangan 2011, ISSN 1693 – 4393
- Winardi, S., Widiyastuti, Kusdianto, Setiawan, A., Maula, I., Ruliawati, P., Nurtono, T. & Madhania, S., "The Effects of Precursor Concentration to ZnO-Silica Nanocomposite Formation Using Sol-gel Method", Bali International Seminar on Science and Technology 2011
- Wu, Y.L., Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Zeng, X.T. & Zhang, X.H., "Surface Modification of ZnO Nanocrystals", Applied Surface Science 2007, 5473 – 5479
- Yoshida, A., "Silica Nucleation, Polymerization and Growth Preparation of Monodispersed Sols", Kagaku Keizai 1988, 35, 22-28
- Zhang, L. & Mou, J., "Nanophase Materials and Nanostructure", Science Press 2001, 140-144



IVA MAULA

Dilahirkan di Surabaya pada Februari 1989. Anak pertama dari Alm. Bapak Riva'i dan Ibu Susy Pudjiatuti ini telah menempuh pendidikan formal SD Muhammadiyah V Porong lulus tahun 2000 kemudian melanjutkan ke SMP Negeri 3 Porong dan menyelesaikan pendidikan tahun 2006 di SMA Negeri 1 Krembung. Setelah lulus dari SMA, penulis melanjutkan studi D3 di Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Malang. Pada tahun 2010 melanjutkan studi S1 ke jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya dan menyelesaikan pendidikan S2 pada tahun 2015. Dengan terselesaikannya tesis ini, penulis berharap semoga penelitian ini dapat bermanfaat.

Alamat	: Dsn Ngasem RT/RW 001/001 No 1 Kejapanan Gempol, Pasuruan 67155
Telepon	: 085790800166
Email	: ivamaula@ymail.com

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan nanoteknologi di berbagai bidang ilmu pengetahuan sudah sangat luas. Nanoteknologi merupakan aplikasi dari struktur nano, penggunaannya untuk aplikasi seperti sebagai elemen sensor, penyimpan energi, katalis, kosmetik dan lain sebagainya. Pengaplikasiannya dilihat dari karakteristik material yang akan digunakan dan keseragaman ukuran partikel. Nanopartikel merupakan partikel yang berdiameter 1-100 nm. Ada beberapa jenis nanopartikel misalnya, nanopartikel logam, nanopartikel oksida logam dan nanopartikel polimer. Bila dibandingkan dari ketiga jenis nanopartikel tersebut nanopartikel oksida logam lebih menonjol sebagai salah satu material yang paling fungsionalitas karena memiliki karakteristik yang beragam.

Zinc Oxide (ZnO) merupakan salah satu nanopartikel oksida logam yang menarik untuk dipelajari. ZnO sebagai bahan inovatif sebagai fotokatalis selain *Titanium Oxide* (TiO₂) (Fatin, 2012). Oksidasi fotokatalitik adalah proses yang ekonomis karena hanya melibatkan fotokatalis dan sumber cahaya. Beberapa peneliti sebelumnya menggunakan radiasi sinar ultraviolet (UV) sebagai sumber energi dalam degradasi fotokatalitik senyawa organik. Menurut panjang gelombangnya radiasi sinar UV dibagi menjadi tiga yaitu UV-A (320-400 nm), UV-B (290-320 nm) dan UV-C (200-290 nm). Aktivitas fotokatalitik oksida logam dipengaruhi luas permukaan dan kerusakan permukaan akibat proses eksitasi. Selain itu, yang menentukan aktivitas fotokatalis adalah laju rekombinasi pembawa muatan relatif terhadap transfer muatan *interface*. Tingginya laju pembawa muatan rekombinasi akan menurunkan jumlah elektron bebas dan *hole* yang terbentuk untuk bereaksi dengan molekul teradsorpsi sehingga menghasilkan radikal bebas dan meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Radikal bebas yang ada di permukaan fotokatalis akan mengoksidasi senyawa organik. Proses ini tidak menghasilkan *intermediate product*

yang beracun sehingga cocok untuk membersihkan air yang mengandung senyawa organik pada konsentrasi rendah sampai sedang. Dalam sistem partikel, penurunan ukuran rata-rata partikel diperkirakan akan meningkatkan tingkat *charge transfer interface*. Ukuran partikel yang lebih rendah akan meningkatkan luas permukaan spesifik dan meningkatkan jumlah sisi aktif permukaan di mana *charge carriers photogenerated* mampu bereaksi dengan menyerap molekul untuk membentuk hidroksil dan radikal superoksida. ZnO menjadi fotokatalis yang lebih efisien ketika detoksifikasi dalam air mengandung sedikit H_2O_2 , memiliki laju reaksi dan mineralisasi yang tinggi dan juga memiliki jumlah sisi aktif dengan reaktivitas permukaan yang tinggi. Sebagian besar dari fotokatalis memiliki celah pita pada daerah UV yaitu setara dengan atau lebih besar dari 3.2 eV ($\lambda = 387 \text{ nm}$) (Elamin, 2013). ZnO memiliki energi celah pita yang lebar sebesar 3.4 eV dan energi ikatan eksiton sebesar 60 meV, menunjukkan sifat piezoelektrik dan dapat menyerap sinar UV melalui proses eksitasi elektronik antara pita valensi dan pita konduksi. Penyerapan sinar UV ZnO lebih luas, ZnO dapat menyerap sinar UV-A dan UV-B sedangkan TiO_2 hanya dapat menyerap sinar UV-B. Keunggulan lainnya ZnO mempunyai index bias yang lebih rendah (Dodd, 2006).

Penggunaan nanopartikel ZnO sebagai fotokatalis membutuhkan pemahaman tentang bagaimana aktivitas fotokatalis dipengaruhi oleh ukuran partikel sehingga memerlukan metode sintesa partikel yang dapat mengontrol ukuran partikel dan aglomerasi. Ada dua metode yang biasa digunakan untuk mensintesa ZnO yaitu metode *liquid phase* dan *gas phase*. Metode *liquid phase* meliputi metode presipitasi, metode hidrothermal, sintesis pembakaran, metode sonothermal, sintesis elektrokimia, metode sol gel, *laser ablation*, metode mikro-emulsi dan metode ultrasonikasi. Metode *gas phase* meliputi *Chemical Vapor Deposition* (CVD), *Physical Vapor Deposition* dan *Spray Pyrolysis*. Diantara metode diatas, metode *gas phase* mempunyai biaya operasional yang tinggi. Sebaliknya metode *liquid phase* menghasilkan partikel yang terdispersi dengan baik pada temperatur rendah. Metode ultrasonikasi menjadi bidang penelitian terbaru yang menarik. Metode ultrasonikasi

terbukti dapat mensintesis berbagai bahan berstruktur nano. Mekanisme sintesa partikel dengan metode ultrasonikasi dapat dijelaskan bahwa energi ultrasonikasi berfrekuensi 15 kHz-1 MHz diberikan ke dalam campuran bahan *liquid*. Efek kimia pada ultrasonikasi ini menyebabkan molekul-molekul berinteraksi sehingga terjadi perubahan kimia. Interaksi tersebut disebabkan panjang gelombang ultrasonik lebih tinggi dibandingkan panjang gelombang molekul-molekul. Pengaruh ultrasonikasi tidak langsung berpengaruh terhadap reaksi kimia tetapi ada beberapa mekanisme. Yang paling penting dari mekanisme ini adalah kavitasi akustik diantaranya pembentukan dan munculnya gelembung yang dapat memecah ikatan kimia bahan dalam media cair (Siddiquey, 2012).

1.2 Perumusan Masalah

Pembentukan nano ZnO menggunakan metode *liquid phase* memerlukan prekursor, material komposit dan pelarut. Masalah utama dalam pembentukan nanopartikel adalah menghasilkan morfologi dan ukuran yang seragam dengan mengontrol pertumbuhan partikel ZnO melalui mekanisme sintesis. Jenis pelarut yang digunakan untuk mensintesis dan pH larutan mempengaruhi morfologi partikel. Bahan prekursor sebagai pembentuk atom atau ion utama dari nanomaterial sedangkan material komposit digunakan untuk memastikan bahwa pembentukan partikel ZnO berukuran nanometer dikendalikan dengan struktur tertentu. Proses reaksi antara material komposit dan prekursor mencegah pembesaran ukuran partikel ZnO karena ZnO mengalami reaksi lebih lanjut maupun koagulasi pada suhu ruang. Namun, jika proses reaksi antara prekursor dan material komposit tidak terjadi merata di seluruh larutan (misalnya, karena prekursor mengalami aglomerasi di tahap awal) maka ukuran partikel yang dihasilkan akan menjadi besar akibatnya mengurangi luas permukaan. Oleh karena itu, pada penelitian ini digunakan metode sonikasi untuk memecah aglomerasi prekursor dan pada saat yang sama memastikan proses reaksi yang sangat homogen dan seragam antara prekursor dan material komposit.

1.3 Batasan Penelitian

Pada penelitian ini digunakan metode sonikasi untuk mendapatkan partikel dengan ukuran dan morfologi yang sama. Menguji aktivitas fotokatalis dengan mendegradasi *metyl blue* yang terlarut dalam air pada konsentrasi tertentu dibawah sinar UV.

1.4 Tujuan dan Manfaat Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan ukuran dan morfologi partikel yang seragam serta mendapatkan aktivitas fotokatalis dengan beberapa kondisi operasi. Hasil penelitian ini bermanfaat dalam pengembangan partikel ZnO sebagai material fotokatalis.

1.5 Penelitian Terdahulu

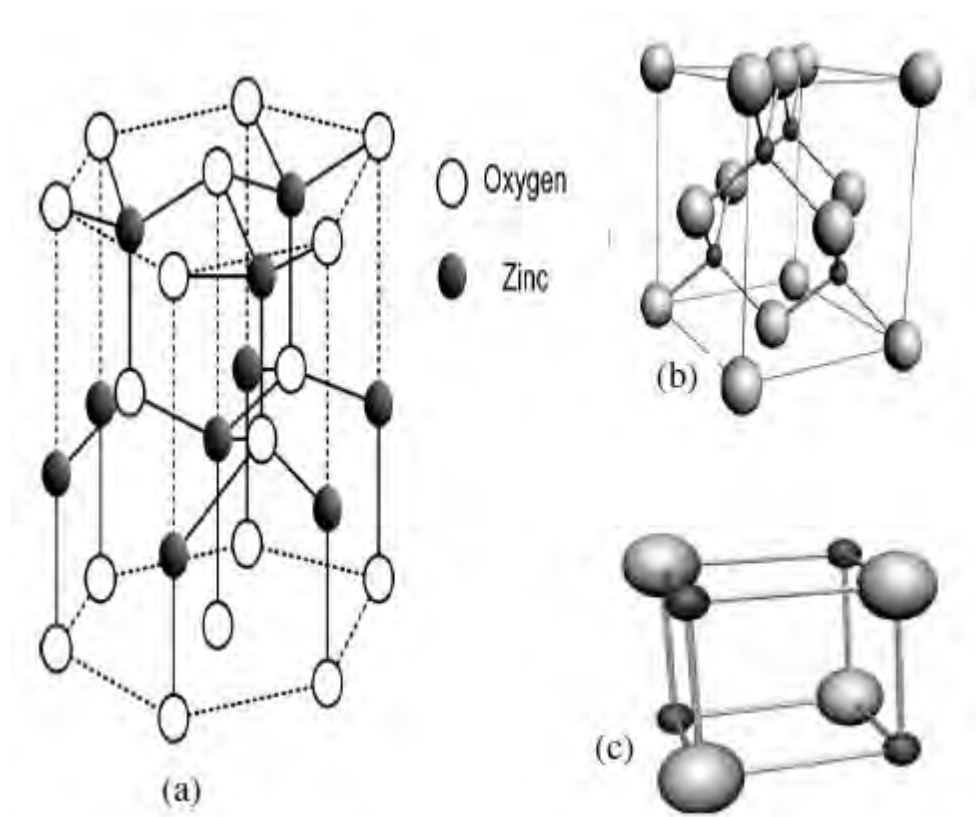
Liu dkk (1991) membuat sol nanopartikel silika dari *waterglass* pada kondisi asam dan basa dengan cara melewati melalui resin penukar kation dan anion untuk menghilangkan impuritis dalam bentuk baik anion maupun kation. Abdullah (2004) meneliti *trapping* ZnO dengan matriks silika dengan menggunakan prekursor TEOS (*tetraethoxysilane*) sebagai sumber silika dan metode *spray drying* untuk menghasilkan partikel ZnO-Silika dengan menggunakan nitrogen sebagai gas pembawa ke *furnace*. Dodd dkk (2005) meneliti pengaruh ukuran partikel ZnO terhadap aktivitas fotokatalitik dengan menggunakan proses penggilingan mekanis, pemanasan dan pencucian pada tahap pembuatan partikel ZnO dan menghasilkan ukuran diameter partikel ZnO antara 28-57 nm dengan aktivitas fotokatalitik maksimum diperoleh ketika ukuran partikel ZnO 33 nm. Azadeh dkk (2011) telah mensintesa partikel ZnO dengan metode sonikasi dan menghasilkan ukuran diameter partikel antara 20-50 nm Milenova dkk (2013) mensintesa partikel ZnO dengan dan tanpa penambahan Cu dengan metode presipitasi menghasilkan partikel ZnO berukuran dibawah 49 nm tetapi aktivitas fotokatalitik menurun dengan bertambahnya jumlah Cu.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Karakteristik ZnO

Zinc Oxide merupakan senyawa anorganik dengan rumus kimia ZnO, senyawa semikonduktor II-VI yang ionicity berada di batas antara kovalen dan ion semikonduktor. Adapun struktur kristal ZnO antarlain *wurtzite*, *zincblende* dan struktur *rocksalt*. Pada suhu dan tekanan normal ZnO menunjukkan struktur kristal *wurtzite*, struktur *zincblende* pada substrat kubik dan struktur *rocksalt* pada tekanan yang relatif tinggi. Struktur *lattice* ZnO adalah kombinasi dari dua *lattice* yang saling berhubungan yaitu *sublattice* Zn^{2+} dan O^{2-} dimana setiap atom Zn dikelilingi oleh empat atom O di sudut tetrahedral yang menunjukkan ikatan kovalen sp^3 . ZnO dengan struktur *wurtzite* memiliki bentuk heksagonal dengan dua parameter *lattice* yaitu a dan c ($a = 3.25 \text{ \AA}$ dan $c = 5.12 \text{ \AA}$) dan termasuk dalam *space group* C_{6v}^4 atau $P6_3mc$. Secara rinci sifat ZnO disajikan pada tabel 1.



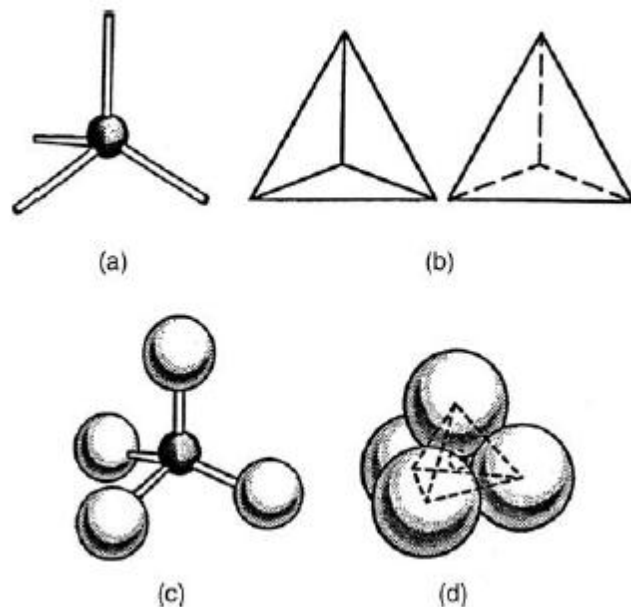
Gambar 2.1 Struktur kristal ZnO (a) *wurtzite* (b) *zincblende* (c) *rocksalt*

Tabel 2.1 Sifat *Zinc Oxide*

Rumus Kimia	ZnO
Konstanta <i>lattice</i> pada 300 K	
– a_0	0.32495
– c_0	0.52069
– c_0/a_0	1.633
Massa jenis (g/cm ³)	5.606
Titik leleh (°C)	1975
Titik didih (°C)	2360
Konduktivitas panas (Wcm ⁻¹ °C ⁻¹)	1-1.2
Koefisien ekspansi linear (°C)	$a_0: 6.5 \text{ cm}^3 \times 10^{-6}$
	$c_0: 3.0 \text{ cm}^3 \times 10^{-6}$
Konstanta dielektrik static	8.656
Refractive index	2.008
Band gap (eV)	3.37
Energi ikatan eksiton (meV)	60
Massa efektif elektron	0.24
Mobilitas elektron pada 300 K (cm ² /Vs)	200
Massa efektif hole	0.59
Mobilitas hole pada 300 K (cm ² /Vs)	5-50
Indeks bias (n_D)	2.0041

2.2 Karakteristik silika

Silika memiliki bentuk yang sangat luas, diantaranya *silicon dioxide* yang berstruktur kristal seperti *quartz*, *cristobalite*, *tridymite*, *coesite* atau *amorf* seperti *opal* dalam bentuk larutan atau bentuk gabungan senyawa kimia di mana atom silikon dikelilingi oleh empat atau enam atom oksigen. Struktur silika dan struktur silikat adalah tetrahedron SiO₄, empat atom oksigen di sudut-sudut tetrahedron dengan ion silikon di pusat ruang yang ditunjukkan pada gambar 2.2 dimana ion oksigen lebih besar dari ion Si⁴⁺. Semua bentuk silika mengandung ikatan Si – O, ikatan unsur yang paling stabil dari semua ikatan Si – X.



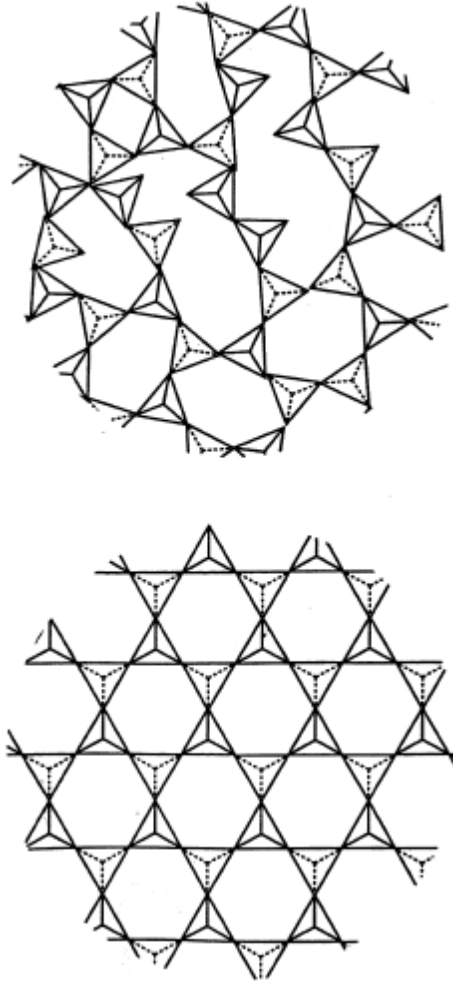
Gambar 2.2 Bentuk tetrahedral yang ditunjukkan dengan berbagai cara (a) model *ball and stick* (b) *solid tetrahedron* (c) *skeletal tetrahedron* (d) model *space-filling*

Polimorfisme silika berdasarkan perbedaan ikatan tetrahedral $[\text{SiO}_4]^{4-}$, kristal silika *quartz* memiliki struktur paling padat diantara struktur kristal lainnya. Ketiga struktur silika kristal tersebut memiliki fase α pada suhu rendah dan fase β pada suhu tinggi. Struktur silika *amorf* berbeda dengan silika kristal, struktur silika *amorf* ditentukan struktur *bulk*. Ikatan $[\text{SiO}_4]^{4-}$ silika *amorf* tidak beraturan yang akan menghasilkan struktur nonperiodik. Perbedaan struktur antara silika *amorf* dan silika kristal menyebabkan keduanya memiliki berat jenis yang berbeda.

Tabel 2.2 Berat jenis silika kristal dan silika amorf pada suhu 273 K

Silika	Berat Jenis (g/ml)
<i>Coesite</i>	3.01
α - <i>Quartz</i>	2.65
β - <i>Quartz</i>	2.53
β - <i>Tridymite</i>	2.26
β - <i>Cristobalite</i>	2.21
<i>Amorf</i>	2.20

Kristal silika *quartz*, *cristobalite*, *tridymite*, setiap ion silikonnya mengikat empat atom oksigen dan setiap atom oksigen terikat dua atom silikon. Struktur kristal silika *quartz* stabil dibawah suhu 870 °C, *tridymite* dibawah 1470 °C, *cristobalite* dibawah 1710 °C.



Gambar 2.3 Struktur silika (a) amorf (b) kristal

Berbagai bahan baku dapat digunakan dalam pembuatan silika, baik dari material organik maupun anorganik diantaranya *tetraethyl orthosilicate* (TEOS), *tetramethyl orthosilicate* (TMOS), *silicon tetrachloride*, *ethyl silicate* dan *waterglass*. Material anorganik seperti *waterglass* banyak digunakan sebagai sumber silika karena lebih murah dibandingkan TEOS selain itu tidak beracun, dapat larut dalam air dan merupakan senyawa alkoksida yang ramah lingkungan.

Tabel 2.3 Sifat *waterglass*

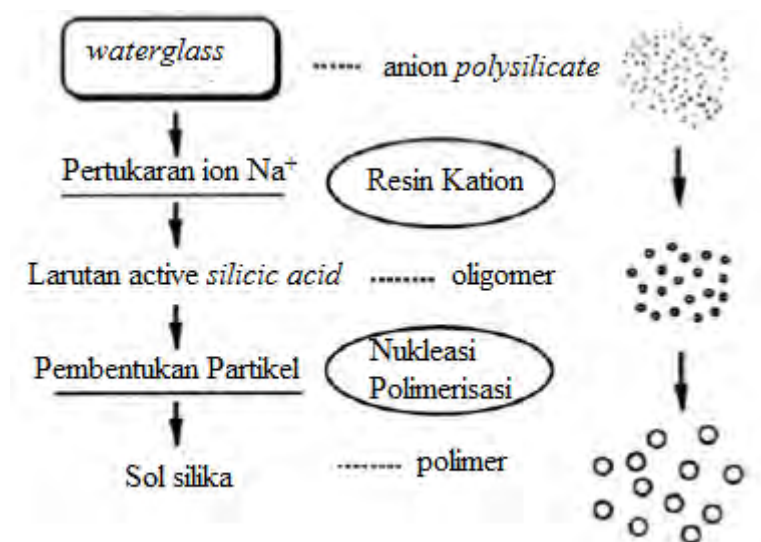
Rumus Kimia	Na_2SiO_3
Kandungan	
SiO_2	30%
Na_2O	10%
Molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	3.1
S.g	1.2
pH	12-13

Partikel silika yang terdispersi stabil dalam *liquid* disebut sol silika. Sol dikatakan stabil apabila partikel didalam sol tidak mengendap dan tidak terjadi aglomerasi antar partikel silika. Aglomerasi digunakan untuk menunjukkan struktur yang terbentuk karena partikel mengalami gaya kohesi. Ada beberapa metode pembuatan sol silika, diantaranya dialisis, elektrodialisis, peptisasi, netralisasi asam dan pertukaran ion. Dibandingkan dengan metode lainnya, metode pertukaran ion lebih mudah dikontrol. Pada metode ini nukleasi homogen dan pertumbuhan partikel mempengaruhi mekanisme pembentukan partikel. Proses pembuatan sol silika dengan menggunakan *waterglass* dapat dibagi menjadi tiga tahap yaitu pembentukan *active silicic acid* dengan menghilangkan ion alkali dari larutan *waterglass*, pembentukan sol silika melalui nukleasi dari *active silicic acid* dan pertumbuhan partikel silika dengan cara polimerisasi. Mekanisme pembuatan sol silika menggunakan metode pertukaran ion akan dijelaskan pada sub bab berikutnya.

2.3 Pembuatan sol silika dengan metode pertukaran ion

Sol silika atau yang disebut *active silicic acid* dibuat dari dispersi partikel SiO_2 ke dalam *aquadest*. *Waterglass* yang mempunyai konsentrasi SiO_2 2-6% dengan pH 12-13 dilarutkan kedalam *aquadest* yang disertai pengadukan membentuk anion polisilikat. Selanjutnya, melewati larutan *waterglass* melalui resin kation yang didalamnya terjadi pertukaran ion Na^+ dari larutan dengan ion H^+ . Larutan yang sudah melewati resin kation memiliki pH 2-4 disebut *active*

silicic acid. Ukuran diameter rata-rata partikel silika yang terbentuk kurang lebih berukuran 2 nm (Yoshida, 1994).

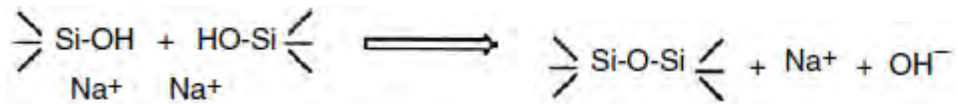


Gambar 2.4 Skema pembuatan sol silika dengan metode pertukaran ion

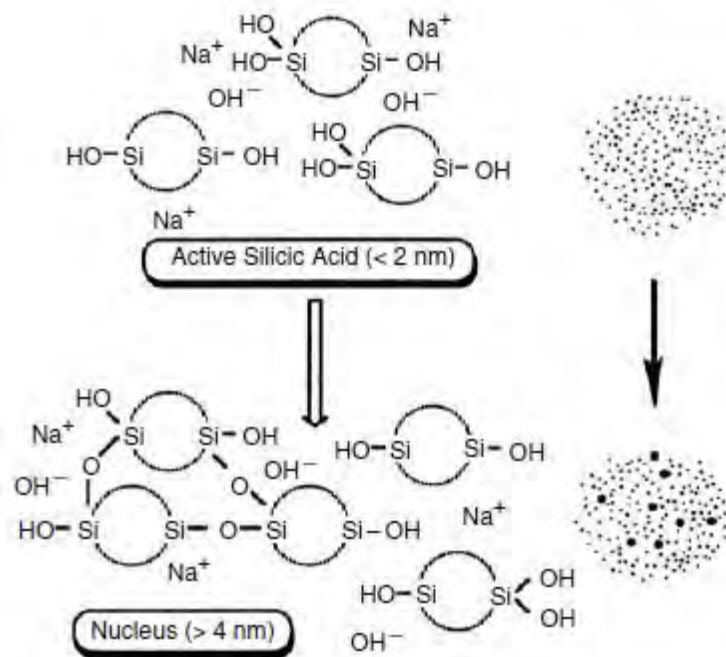
Larutan *active silicic acid* mengalami *dehydrating condensation polymerization* karena adanya alkali. Proses polimerisasi larutan *active silicic acid* dipengaruhi oleh suhu, pH dan waktu reaksi. Proses polimerisasi terjadi pada suhu tinggi, pada proses ini *silicic acid* mengalami beberapa tahapan sebelum akhirnya membentuk partikel diantaranya pertama, *silicic acid* melepas ion Na^+ dan OH^- pelepasan ion ini akan meningkatkan pH larutan. Kedua, pembentukan inti partikel atau yang disebut *nuclei* dan terakhir kemudian membentuk partikel. Sebenarnya pembentukan inti partikel dan pembentukan partikel ini terjadi secara bersamaan. Pembentukan partikel terjadi melalui ikatan antar inti partikel atau antar partikel yang lebih besar selama suhu tinggi atau konsentrasi *silicic acid* meningkat. Tingginya pH larutan mempercepat proses pembentukan partikel. Akan tetapi, jika pH terlalu tinggi akan menyebabkan terjadinya *dissolution* sehingga kontrol pH menjadi faktor yang sangat penting. Ketika pH larutan mencapai diatas 10.5 partikel yang terbentuk mengalami *dissolution*, terhidrolisis dan kemudian mengendap. Faktor utama yang mempengaruhi pembentukan partikel adalah jumlah alkali seperti Na_2O , konsentrasi silika, molar ratio

$\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$, suhu dan waktu reaksi. Pembentukan partikel silika dapat dijelaskan melalui skema berikut ini :

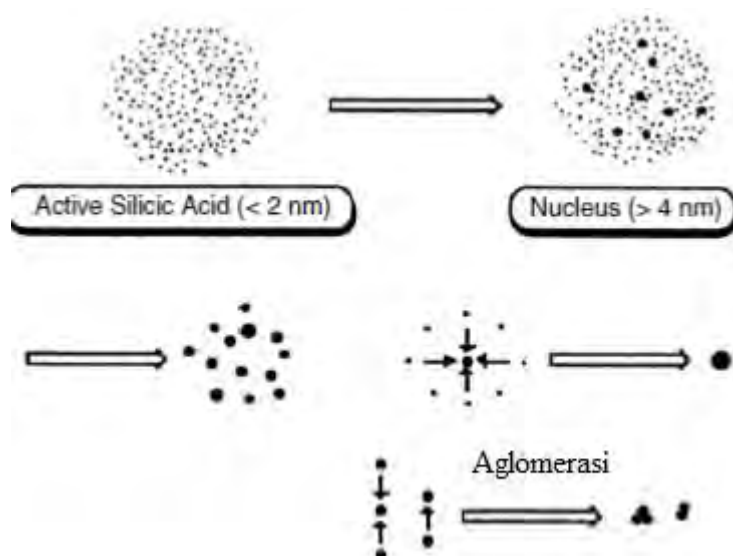
- 1) Pelepasan ion Na^+ dan OH^-



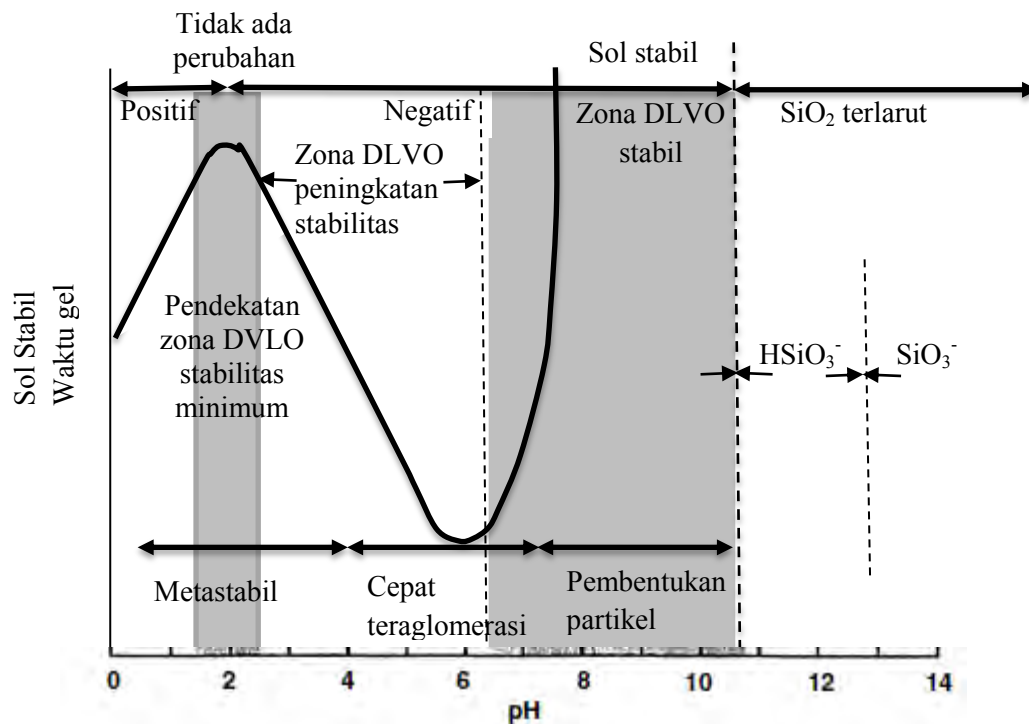
- 2) Pembentukan inti partikel (*nuclei*)



- 3) Pembentukan partikel



Menurut teori DLVO (Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek) ada dua jenis gaya interaksi antara partikel koloid: gaya elektrostatis (gaya tolak) hasil dari muatan listrik partikel dan gaya London-van der Waals (gaya tarik). Resultan gaya antar partikel menentukan stabilitas sol. Teori DLVO memberikan penjelasan dan perbaikan kuantitatif empiris dan kualitatif dari teori Schulze-Hardy. Teori DLVO memprediksi pengaruh dari co-ion untuk elektrolit jenis 1-2 dan 2-1 dan memberikan dasar perhitungan potensi energi jarak hubungan partikel koloid. Teori DLVO menunjukkan sistem yang stabil untuk partikel berbentuk *solid sphere* dengan diameter partikel dari 5 sampai 100 atau 300 nm. Namun Iler (1955) menunjukkan bahwa sol silika tidak sesuai dengan teori DLVO. Melalui kurva eksperimen stabilitas pH Iler (1955) menunjukkan bahwa sol silika terbukti relatif stabil (metastabil) pada *zero point charge* (pzc) sedangkan teori DLVO memprediksi pada *zero point charge* sol silika mengalami stabilitas minimum. Kurva eksperimen menunjukkan nilai minimum tak terduga dengan apa yang seharusnya terjadi, menurut teori kenaikan bertahap dari pH 2 sampai stabilitas maksimum pada pH yang lebih tinggi.

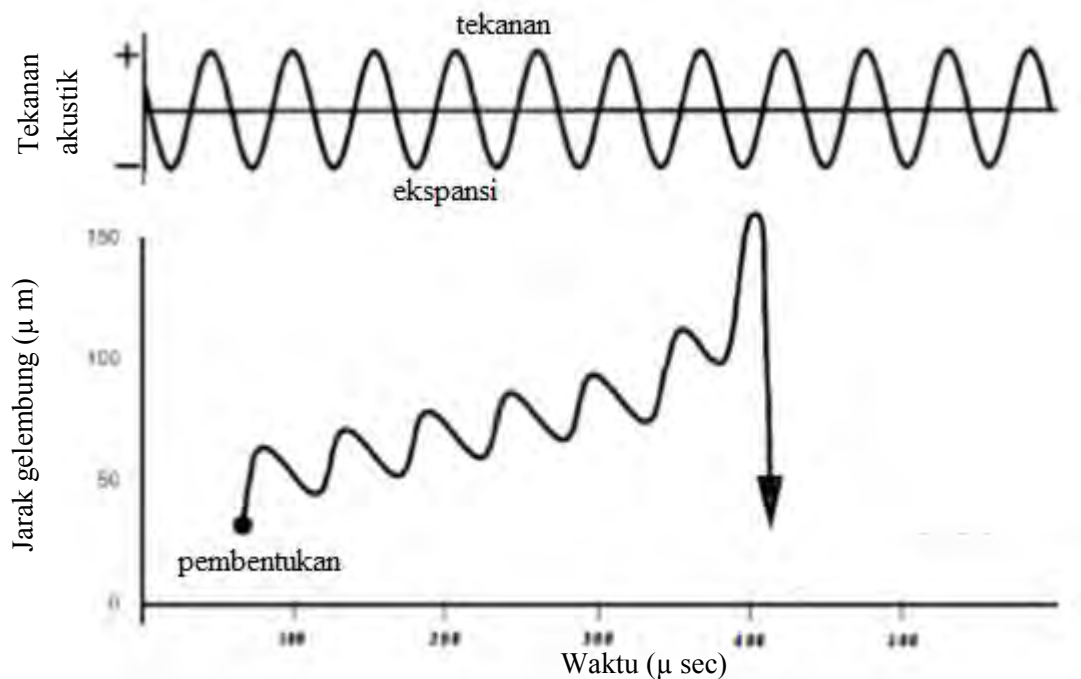


Gambar 2.5 Pengaruh pH pada stabilitas (waktu gel) sistem sol silika-air

Garis tebal menunjukkan hasil eksperimen, daerah abu-abu dan daerah putih menunjukkan zona perkiraan sesuai oleh DLVO teori. Beberapa perbedaan yang didapat dari hasil eksperimen yaitu stabilitas minimum diperkirakan pada pH sekitar 2-3, stabilitas meningkat diperkirakan pada pH antara 3 dan 6-8 dan stabilitas maksimum diperkirakan pada pH lebih tinggi dari 8.

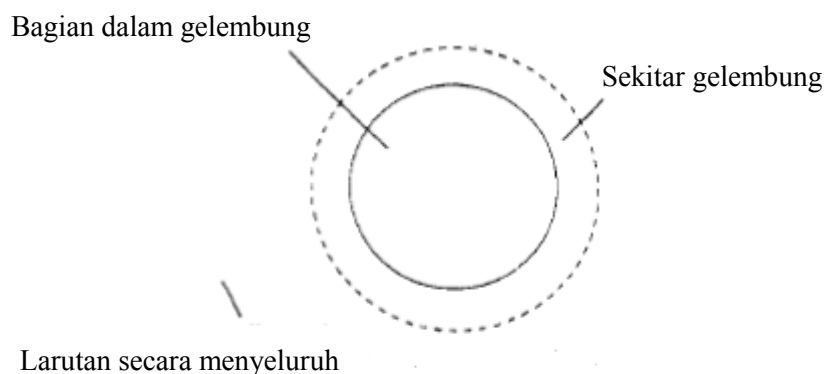
2.4 Pembuatan sol ZnO dengan menggunakan metode sonikasi

Radiasi ultrasonik dapat meningkatkan tingkat konversi prekursor ZnO berukuran nanometer tanpa perlu menggunakan pemanasan pada suhu tinggi dan surfaktan (Askarinejad dkk, 2011). Pengaruh kimia dari ultrasonik tidak melalui interaksi langsung suara dengan molekul. Spektrum sonik berkisar antara 20 kHz sampai 10 MHz disebut ultrasonik, dan dapat dibagi di tiga bagian yaitu power ultrasonik (20-100 kHz), frekuensi tinggi power ultrasonik (100 kHz-1 MHz) dan diagnostik ultrasonik (1-10 MHz). Dalam cairan, ini berarti panjang gelombang dari sentimeter ke mikron, yang bukan merupakan dimensi molekuler. Sebaliknya, ketika suara melewati cairan maka dapat terjadi pembentukan, pertumbuhan dan munculnya gelembung seperti yang digambarkan dalam gambar 2.6



Gambar 2.6 Kavitasi sementara

Ultrasonik ditransmisikan melalui media gelombang dengan menginduksi gerak getaran dari molekul yang secara bergantian menekan dan meregangkan struktur molekul medium. Ketika suara melewati cairan akan terjadi ekspansi gelombang dan tekanan gelombang. Tekanan gelombang muncul bersamaan menekan gelembung dan ekspansi gelombang lain mengembang sehingga gelembung berosilasi 20000 kali perdetik. Osilasi ini menunjukkan gelembung dengan ukuran resonansi ditentukan oleh frekuensi dari medan suara. Gelembung berosilasi melalui beberapa mekanisme salah satunya difusi. Saat difusi, luas permukaan pada ekspansi sedikit lebih besar dari pada recompression. Jika intensitas ultrasonik dalam cairan meningkat maka komponen intramolekul tidak mampu memegang struktur molekul secara utuh sehingga molekul terpecah dan terbentuk gelembung kavitas yang kemudian proses ini disebut sebagai proses akustik kavitas. Energi akustik adalah energi mekanik yang tidak terserap oleh molekul. Ada dua bentuk kavitas yang dikenal yaitu stabil dan sementara. Disebut kavitas stabil jika gelembung berosilasi selama beberapa siklus refraksi-kompresi sedangkan pada kavitas sementara, gelembung muncul lebih dari satu (kadang-kadang dua atau tiga) siklus akustik dua kali lipat ukuran awal yang akhirnya pecah. Ada tiga tempat yang kemungkinan menyebabkan reaksi pecahnya gelembung diantaranya bagian dalam rongga, sekitar gelembung dan larutan secara menyeluruh (Peters, 1996). Pengaruh kavitas dapat dilihat pada tabel 3.3



Gambar 2.7 Tiga tempat penyebab pecahnya gelembung

Tabel 3.3 Parameter ultrasonik yang mempengaruhi kavitasi

Parameter	Pengaruh
Frekuensi	<ul style="list-style-type: none"> • rendah: siklus panjang, gelembung besar, amplitudo rendah • tinggi: siklus pendek, amplitudo tinggi yang penting, lemah atau tidak ada kavitasidalam kisaran MHz (siklus rarefaction terlalu singkat untuk membuat gelembung)
Intensitas	<ul style="list-style-type: none"> • intensitas lebih tinggi pada frekuensi tinggi diperlukan untuk mempertahankan kavitasi yang sama pada frekuensi rendah • peningkatan intensitas terbatas pada bahan stabilitas transduser, <i>decoupling</i> sedang dan banyak gelembung menjadi penghalang transmisi
Tekanan eksternal	<ul style="list-style-type: none"> • Kenaikan tekanan menurunkan tekanan uap dan mengurangi pecahnya gelembung, intensitas yang lebih tinggi diperlukan untuk menginduksi kavitasi
Suhu eksternal	<ul style="list-style-type: none"> • Kenaikan suhu meningkatkan tekanan uap dan mengurangi pecahnya gelembung, intensitas yang kurang diperlukan untuk menginduksi kavitasi • Suhu yang dekat dengan titik didih pelarut akan meningkatkan jumlah gelembung

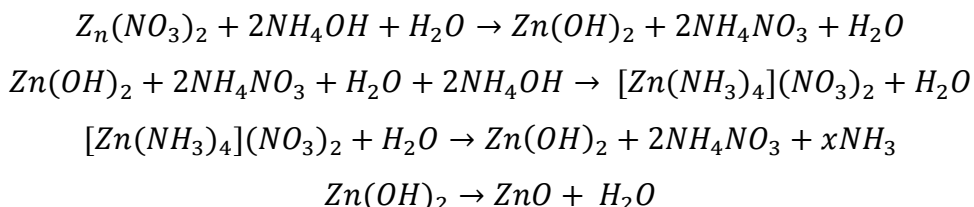
Pelarut	<ul style="list-style-type: none"> • semakin tinggi tekanan uap akan mengurangi pecahnya gelembung karena peningkatan jumlah uap dalam gelembung • induksi kavitasi lebih sulit dalam pelarut dengan tekanan uap yang rendah • kavitasi lebih mudah dalam pelarut dengan viskositas rendah dan tegangan permukaan
Gelembung gas	<ul style="list-style-type: none"> • $g = C_p/C_v$ harus tinggi sebanding dengan suhu rendah ($g-1$) • semakin kecil konduktivitas termal gas akan meningkatkan pemanasan pada titik tertentu sehingga pecahnya gelembung tidak dapat dihindari • semakin besar jumlah gas yang terlarut maka intensitas gelombang kecil • bertindak gas terlarut sebagai inti kavitasi dan mengarah ke kavitasi lebih lancar

Metode sonikasi menggunakan radiasi ultrasonik pada rentang antara 20 kHz sampai 10 MHz (Suslick, 1991). Mishra (2010) berhasil mensintesis struktur nano ZnO seperti bunga menggunakan metode sonikasi. Dalam struktur wurtzite, laju pembesaran kristal relatif dari setiap bidang kristal agak berbeda sesuai dengan orientasi kristal sehingga sulit untuk ZnO kristal untuk membentuk simetris menjadi partikel bulat (Lee, 2007). Proses sonikasi menggunakan radiasi ultrasonik yang sangat kuat sehingga dapat menyebabkan molekul untuk

mengalami reaksi kimia. Radiasi ultrasonik meliputi pembentukan dan munculnya gelembung yang dapat memecah ikatan kimia bahan dalam media cair. Keuntungan menggunakan metode sonikasi antara lain :

- 1) pemecahan ikatan ligan-logam transisi kompleks untuk menghasilkan logam amorf dengan mereduksi ligan
- 2) berubahnya struktur pelarut dengan mengubah solvasi reaktan
- 3) sonolisis molekul (misalnya: pecahnya ikatan polimer)
- 4) efek mekanik (misalnya: perpindahan massa yang cepat, pengurangan ukuran partikel dan aktivasi logam)
- 5) efek dalam sistem cair-cair (misalnya: transfer massa yang cepat, emulsifikasi, peningkatan pengaruh katalis)
- 6) efek dalam sistem gas-cair (misalnya: degassing atau penghilangan gas dalam cairan, atomisasi cairan di udara, transfer elektron tunggal yang cepat)

Sintesis partikel ZnO dilakukan dengan menggunakan sonikator yang dioperasikan dalam mode kontinu dan *pulse*. Melarutkan *zinc nitrate* dalam *aquades* yang selanjutnya meneteskan NH₃ 25% kedalam larutan sampai terbentuk endapan dan mengeruh. Kemudian ditambahkan 10 tetes NH₃ untuk menghilangkan keruh pada larutan tersebut. Untuk mempercepat proses sintesis ZnO digunakan ultrasonikator dengan amplitudo sebesar 40%. Selama proses sonikasi suhu larutan dipertahankan pada temperatur 70°C. Panas yang dihasilkan selama proses ini digunakan untuk pelepasan amonia dari larutan yang dihasilkan dalam disosiasi Zn(NH₃)₄²⁺. Berikut ini reaksi sintesa ZnO:

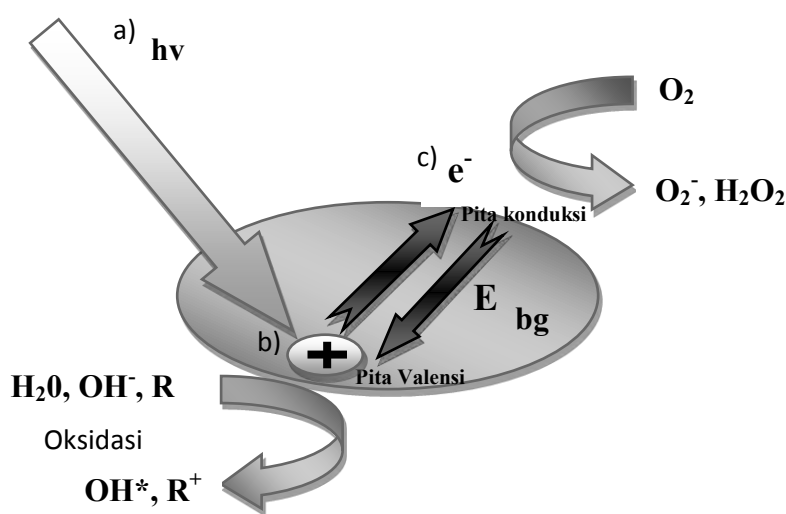


Nilai x akan tergantung pada waktu sonikasi dan suhu yang dihasilkan dari sonikator karena suhu larutan dipertahankan pada 70 °C maka tidak ada amonia. Ph larutan diukur pada tahap awal dan akhir proses. Partikel yang diperoleh dari metode sonikasi dicuci 2-3 kali dengan aquadest dan alkohol kemudian di

sentrifugasi untuk memisahkan partikel dari pelarutnya. Partikel dikumpulkan dalam petridish dan dikeringkan dalam oven pada beberapa jam.

2.5 Mekanisme proses fotokatalitik

Tiga komponen yang harus ada untuk fotokatalitik heterogen supaya reaksi dapat berlangsung: sebuah foton yang dipancarkan (dalam panjang gelombang yang sesuai), permukaan katalis (biasanya bahan semi-konduktor) dan zat pengoksidasi kuat (biasanya digunakan oksigen). Mengukur aktivitas fotokatalitik dengan mendegradasi pewarna organik seperti *methyl blue* dan *methyl orange* dalam larutan dibawah radiasi sinar UV. Pasquali dkk (1996) menunjukkan bahwa yang diserap foton harus dipertimbangkan menjadi reaktan nonmaterial yang harus ada untuk terjadi reaksi. Struktur pita partikel fotokatalis terdiri dari pita valensi energi rendah yang diisi dengan elektron dan pita konduksi energi tinggi yang kosong yang dipisahkan oleh celah yang disebut celah pita energi (E_{bg}).

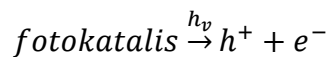


Gambar 2.8 Proses pembentukan elektron-hole pada partikel fotokatalis dan beberapa mekanisme diantaranya a) Sinar yang memicu pembentukan elektron-hole dan elektron b) elektron-hole yang digunakan dalam pembentukan kelompok OH^* menyebabkan proses oksidasi c) elektron digunakan dalam sejumlah proses reduksi

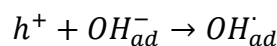
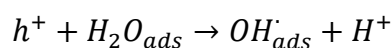
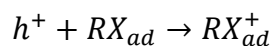
Proses fotokatalitik heterogen terjadi ketika foton dengan energi sama dengan atau lebih besar dari celah pita energi fotokatalis mencapai permukaan fotokatalis sehingga molekul tereksitasi. Hasil eksitasi molekul ini membentuk *mobile elektron* yang lebih tinggi dari energi pita konduksi dan lubang positif di bawah energi pita valensi katalis. Reaksi fotokatalitik terjadi secara bertahap, dimulai dengan tahap awal yaitu pembentukan pasangan elektron-hole. Tahap kedua pasangan elektron (e^-)-hole (h^+) digunakan untuk proses oksidasi dan akhirnya penangkapan e^- elektron untuk proses reduksi dan juga berpotensi membentuk anion super oksida dan hidrogen peroksida dari oksigen (Lasa, 2005). Rekombinasi antara elektron-hole dapat dianggap sebagai salah satu faktor utama yang menunjukkan efisiensi dari proses fotokatalitik.

Ketika sinar yang diarahkan ke material fotokatalis memiliki energi yang lebih tinggi dari energi celah pita maka elektron dari pita valensi pada permukaan dapat menyerap energi cahaya untuk pindah ke pita konduksi. Kemudian pita konduksi mendapat elektron dengan *reducibility* (kemampuan mereduksi) sedangkan pita valensi menghasilkan *hole* memiliki *oxidizability* (kemampuan mengoksidasi). Kemudian elektron dan *hole* ini berpindah ke permukaan katalis di bawah energi cahaya dan dapat bereaksi dengan zat lain (mengoksidasi atau mereduksi). Material fotokatalis juga dapat bereaksi dengan oksigen dan air dalam cairan tersuspensi menghasilkan hidroksil dengan aktivitas kimia tinggi yang dapat mengoksidasi substrat organik menjadi CO_2 dan H_2O . Dapat dijelaskan reaksi dari proses yang disebutkan di atas adalah sebagai berikut:

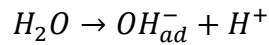
- 1) Pembentukan elektron dan *hole*



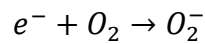
- 2) Transfer elektron dari substrat yang terserap (RX_{ad}), air terserap atau ion OH_{ad} dengan elektron-hole



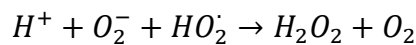
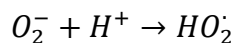
- 3) Langkah ketiga adalah yang sangat penting, terutama karena konsentrasi tinggi OH terjadi disosiasi air menjadi ion-ion



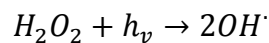
- 4) Molekul oksigen berperan sebagai zat penerima dalam reaksi transfer elektron



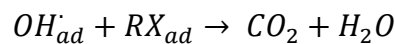
- 5) Anion super oksida (persamaan 1-7) ikut beraksi kedalam reaksi berikutnya



- 6) Fotokonversi hidrogen peroksida memberikan kelompok-kelompok radikal bebas OH^\cdot



- 7) Akhirnya, OH^\cdot mengoksidasi substrat organik yang terserap (RX_{ad}) ke permukaan fotokatalis



OH^\cdot sangat reaktif memecah molekul substrat organik itu menjadi asam mineral termasuk karbon dioksida dan air. Menurut Zhang (2001) katalis yang berukuran nano memiliki aktivitas fotokatalis yang lebih tinggi dikarenakan

- Efek ukuran kuantum: ketika diameter partikel menjadi kurang dari nilai kritis tertentu, pita valensi dan pita konduksi berubah ke tingkat diskrit, perubahan celah energi yang lebih luas berarti potensi listrik pita valensi berubah lebih positif, jika potensial listrik konduksi berubah lebih negatif. Kemudian kemampuan oksidasi-reduksi elektron dan lubang meningkat sehingga aktivitas oksidasi nano-ZnO juga meningkat
- Besarnya luas permukaan spesifik: Ada lebih banyak atom di permukaan, akan meningkatkan kemampuan adsorpsi ZnO terhadap senyawa organik

Efisiensi fotokatalis berkaitan dengan waktu yang digunakan elektron-hole untuk sampai ke permukaan partikel. Ukuran diameter partikel yang lebih kecil, mempersingkat waktu elektron-hole untuk sampai ke permukaan (Meng, 2008).

2.6 Analisis Model Kinetika Penyerapan

Analisis model kinetika sorpsi dilakukan dengan model-model kinetika yang cukup aplikatif untuk sistem *liquid solid* yaitu model kinetika pseudo orde 1 (model Lagergren). Model *pseudo* orde 1 (model Lagergren) adalah model kinetika mekanistik pertama untuk sistem *liquid-solid* dengan menganggap bahwa penyerapan oleh adsorben adalah penyerapan molekuler non-disosiasi. Pemilihan model didasarkan pada fakta bahwa model tersebut telah dipakai secara luas untuk sistem *liquid solid*. Model kinetika tersebut adalah salah satu persamaan kinetika yang telah diaplikasikan secara luas untuk mendiskripsikan penyerapan suatu zat terlarut dari larutan. Bentuk umum *pseudo*-orde 1 adalah:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)$$

Dalam bentuk linear :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt$$

Plot $\log (q_e - q_t)$ terhadap t atau plot $\ln(q_e - q_t)$ terhadap t merupakan kurva linier dengan slope = k dan intersep = $\ln q_e$

BAB III

METODOLOGI

3.1. Tahap Persiapan

Tahap persiapan meliputi persiapan bahan yang akan digunakan dalam penelitian, antara lain:

1. Kristal $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a E.merck, D-1600 Darmstadt, F.R.Germany 98.5%
2. Kristal KOH Merck KGBA 64271 Darmstadt, Germany
3. Larutan ethanol absolut PT. Smart Indonesia 99.8%
4. Larutan NH_3 25 % Merck KGaA 64271 Darmstadt, Germany
5. *Waterglass* Merck KGaA 64271 Darmstadt, Germany NaO 8 %, SiO_2 27%
6. Gas Nitrogen

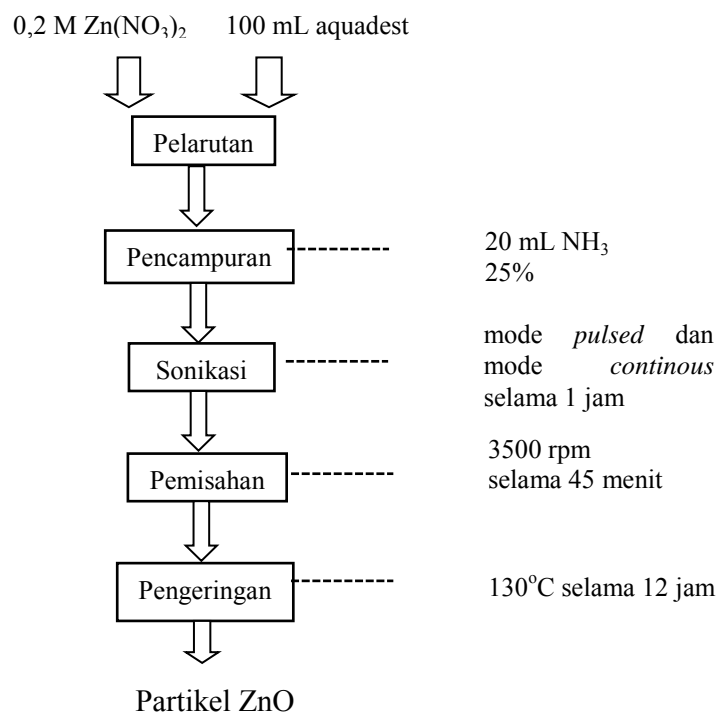
3.2. Tahap Pelaksanaan

Pada penelitian ini diinginkan partikel nanokomposit ZnO-Silika yang digunakan sebagai fotokatalis. Tahap pelaksanaan dibagi menjadi lima, yaitu pembuatan ZnO dengan metode *liquid phase*, pembuatan sol silika dengan menggunakan metode pertukaran ion dan pembuatan partikel nanokomposit ZnO-Silika menggunakan metode sonikasi.

3.2.1 Pembuatan partikel ZnO dengan metode *liquid phase*

Metode *liquid phase* yang sudah dilakukan oleh Sahu dkk (2010) dipilih karena merupakan metode yang paling mudah dalam pembuatan partikel ZnO murni. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M dilarutkan ke dalam 100 mL aquadest dan ditambahkan larutan NH_3 25% sebanyak 5 mL. Adanya penambahan NH_3 menyebabkan larutan berubah menjadi keruh. Kemudian larutan NH_3 ditambahkan lagi ke dalam larutan dengan jumlah tertentu sehingga terbentuk larutan yang jernih. Proses sintesis ZnO menggunakan ultrasonikator dengan amplitudo sebesar 40% dengan mempertahankan suhu larutan pada 70°C. Mode yang digunakan adalah mode continous. Setelah terbentuk partikel, larutan dipisahkan menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 3500 rpm selama 45 menit

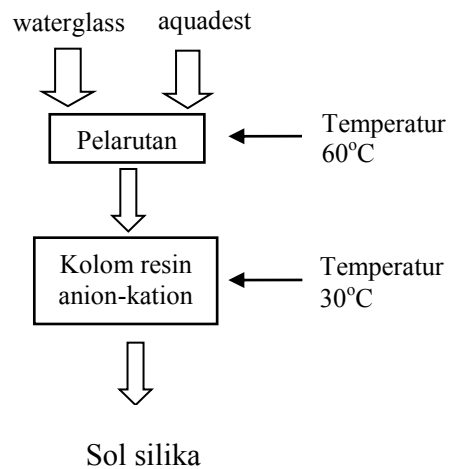
dan dikeringkan pada temperatur 130°C selama beberapa jam. Pembuatan larutan ZnO murni dengan metode *liquid phase* dijelaskan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Pembuatan partikel ZnO

3.2.2 Pembuatan sol silika dengan metode pertukaran ion

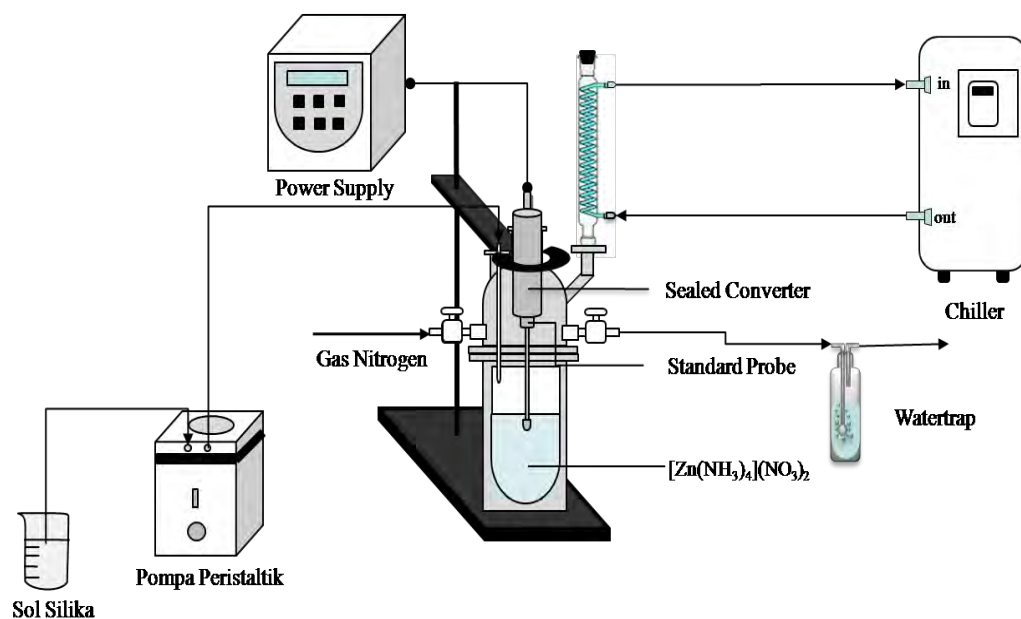
Pembuatan sol silika dilakukan sesuai dengan prosedur pada metode Liu dkk (1991). *Waterglass* 0.1 M dilarutkan ke dalam aquadest 100 mL yang sudah dipanaskan 60°C dan kemudian ketika temperatur larutan turun menjadi 30°C selanjutnya larutan *waterglass* dilewatkan ke resin kation. Resin kation yang digunakan sebelumnya diaktivasi terlebih dahulu dengan menggunakan larutan HCl 2 N dan sebelum dikontakkan dengan larutan *waterglass* terlebih dahulu resin dibilas menggunakan aquadest. Setelah dilewatkan ke resin kation selanjutnya ditambahkan larutan KOH 0.1 M sebanyak 5 mL sehingga sol silika mempunyai pH≈7. Pembuatan sol silika dijelaskan pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2 Pembuatan sol Silika

3.2.3 Pembuatan ZnO-Silika dengan metode sonikasi

Dalam pembuatan ZnO-Silika dengan metode sonikasi larutan ZnO dan sol silika disonikasi secara bersamaan. Penambahan sol silika dilakukan ketika proses sonikasi berjalan. Sol silika ditambahkan kedalam larutan dengan menggunakan pompa peristaltik yang laju alirnya dapat disetting. Pembuatan ZnO-Silika dengan metode sonikasi dijelaskan pada gambar 3.3



Gambar 3.3 Sintesa ZnO-silika dengan menggunakan metode sonikasi

3.3. Variabel penelitian

Berikut ini adalah variabel yang akan dilakukan dalam penelitian :

Tabel 3.1 Tabel variabel pembuatan partikel ZnO murni

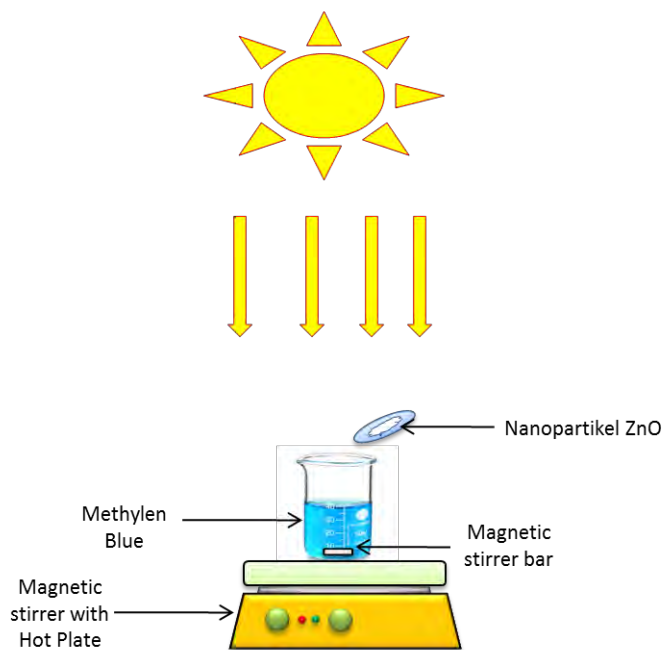
Kondisi Operasi		
pH ZnO	Waktu Pengeringan (jam)	Waktu Proses Sonikasi (jam)
9	6	1
	12	1
10	6	1
		1.5
		2
		2.5
	12	1
		1.5
		2
		2.5

Tabel 3.2 Tabel variabel pembuatan partikel nanokomposit ZnO-Silika pada waktu pengeringan 12 jam

Kondisi Operasi				
pH ZnO	pH Silika/waterglass	Waktu Penambahan Silika (min)	Konsentrasi Silika/waterglass	Waktu Proses Sonikasi (jam)
10	7	45	250	1
		45	750	1
		60		1
		75		1.5
		45	0.1 M	1

3.4 Mengukur aktivitas fotokatalitik

Partikel ZnO sebanyak 0.07 gram dimasukkan ke dalam larutan yang mengandung *methyl blue* dengan konsentrasi 4 mg/L. Larutan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dan dimasukkan ke dalam alat fotokatalitik (lihat gambar 3.4). Pengambilan sampel diambil setiap beberapa menit kemudian mengukur absorbansi menggunakan UV-vis.



Gambar 3.4 Peralatan untuk proses fotokatalitik

3.5 Analisa

Partikel yang dihasilkan dapat diamati karakteristiknya menggunakan SEM (*Scanning Electron Micrograph*) Zeiss Evo MA LS series, Cambridge, England untuk menentukan morfologi, XRD (*X-ray Diffraction*) Philips 30 mA, X-Ray 40 kv, Netherland untuk menentukan kemurnian dan derajat kristalinitas, FTIR (*Fourier-transform Infra Red*) Shimadsu Resolution 8 (cm^{-1}) untuk menentukan gugus fungsi, BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) Surface area and pore size analyzer untuk menentukan luas permukaan partikel, Type Zetasizer Nano-ZS, Malvern, USA, untuk menentukan nilai zeta potensial, Metler Toledo gas controller GC 200 TGA/DSC 1 star system untuk menentukan kandungan air dalam partikel.

BAB IV

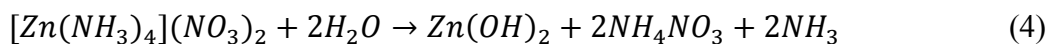
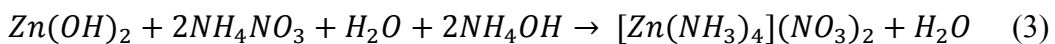
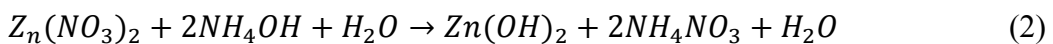
HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

4.1 Mekanisme reaksi

4.1.1 Pembentukan partikel ZnO

Pada penelitian ini untuk mengetahui parameter yang mempengaruhi ukuran partikel ZnO-Silika sebagai bahan fotokatalis maka dilakukan beberapa cara yang diantaranya: memilih jenis mode yang digunakan, memvariasi waktu proses sonikasi, memvariasi pH larutan ZnO, memvariasi konsentrasi silika yang digunakan sebagai material komposit dan memvariasi waktu penambahan silika ke dalam larutan ZnO. Pembentukan partikel ZnO dengan metode sonikasi dilakukan dengan menggunakan dua jenis mode yaitu mode *pulsed* dan mode *continuous*. Mode *pulsed* yang digunakan ada dua yaitu mode *pulsed* 2:1 dan mode *pulsed* 3:1. Dalam penelitian ini digunakan reaktor sonikasi berbentuk *cone* untuk mengoptimalkan proses sonikasi. Sistem yang digunakan ada dua yaitu, sistem terbuka dan sistem tertutup. Sistem tertutup dijalankan dengan mengalirkan gas N₂ dalam reaktor selama proses sonikasi berlangsung. Adapun untuk mengetahui pengaruh silika terhadap aktivitas fotokatalitik ZnO dalam penelitian ini digunakan konsentrasi silika sebesar 250 ppm, 750 ppm dan 0.1 M. Reaksi pembentukan partikel ZnO dari Zn(NO₃)₂·4H₂O dengan menggunakan metode sonikasi terdiri dari 4 tahap antara lain:

Sebelum proses sonikasi

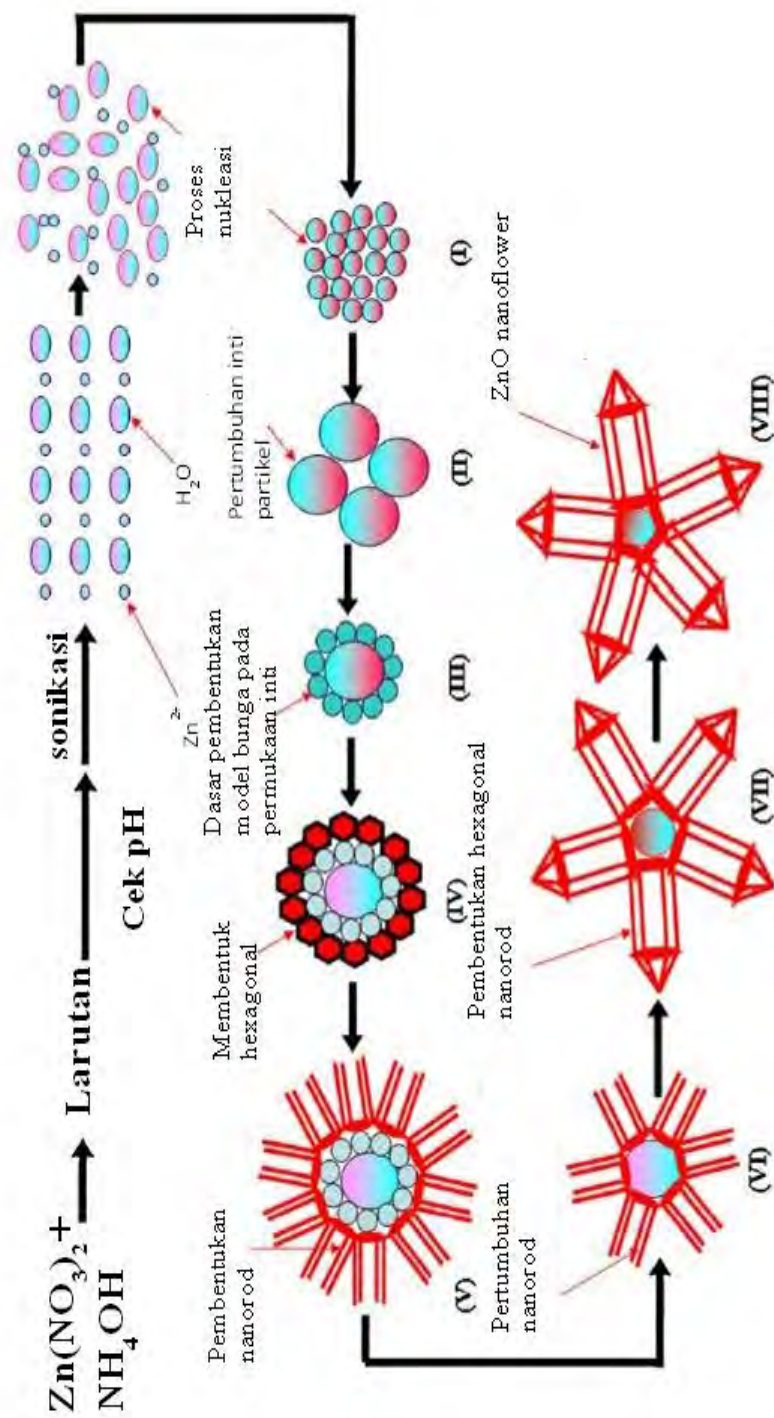


Saat proses sonikasi berlangsung



Larutan Zn(NO₃)₂·4H₂O 0.2 M berupa larutan tidak berwarna dan ketika sedikit larutan NH₄OH mulai ditambahkan, larutan berubah menjadi keruh dan terbentuk endapan dan pH larutan ≈ 7. Dapat dijelaskan dari reaksi (2)

terbentuknya endapan putih yang diketahui itu adalah Zn(OH)_2 dikarenakan nilai hasil kali kelarutan (K_{sp}) larutan lebih besar dari hasil kali kelarutan (K_{sp}) Zn(OH)_2 . Tetapi ketika larutan NH_4OH ditambahkan secara berlebih ke dalam larutan, endapan Zn(OH)_2 yang terbentuk larut membentuk senyawa kompleks $[\text{Zn(NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ dan larutan berubah menjadi seperti semula karena nilai K_{sp} larutan lebih rendah dari nilai K_{sp} senyawa kompleks $[\text{Zn(NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Jumlah NH_4OH yang ditambahkan mempengaruhi nilai pH dan nilai K_{sp} larutan, pH larutan sesudah proses sonikasi lebih kecil dibandingkan pH sebelum proses sonikasi hal ini dikarenakan ada NH_3 yang menguap selama proses sonikasi berlangsung. Dapat dilihat pada reaksi (5) dan (6) saat proses sonikasi berlangsung, terjadi disosiasi Zn(OH)_2 menjadi ion Zn^{2+} dan ion OH^- dengan adanya energi panas. Ketika jumlah ion Zn^{2+} dan ion OH^- berlebih maka pembentukan inti ZnO dimulai. Dengan kata lain proses ini disebut sebagai proses nukleasi awal pembentukan ZnO dan diharapkan ketika ion Zn^{2+} bereaksi dengan air akan terbentuk ZnO . Partikel ZnO yang terbentuk dibilas dengan aquadest dan etanol untuk menghilangkan NH_3^+ . Diketahui nilai K_{sp} dari Zn(OH)_2 3×10^{-16} (Skoog dkk, 2004). Hasil studi literatur menunjukkan bahwa pengaruh pH pada morfologi ZnO jarang menjadi faktor yang penting untuk menentukan kualitas partikel ZnO akan tetapi sesungguhnya pH larutan merupakan faktor penting untuk menentukan fase, ukuran dan morfologi struktur partikel ZnO . Pengaruh pH terhadap morfologi dikarenakan perubahan jumlah ion OH^- dan H^+ . Penambahan jumlah ammonia menunjukkan bahwa reaksi dikontrol oleh ion OH^- dan besarnya jumlah ion H^+ akan menghambat proses hidrolisis dan kondensasi. Gambar 4.1 menunjukkan mekanisme pembentukan partikel ZnO nanoflower. Tahap pertama pembentukan partikel diawali dengan pembentukan inti partikel oleh sejumlah molekul setelah memperoleh energi panas yang cukup kemudian pada tahap kedua terjadi pertumbuhan ukuran inti partikel seiring dengan meningkatnya temperatur. Tahap ketiga sampai ketujuh, pada permukaan inti yang sudah menyusun seperti bunga memberikan dasar bentuk hexagonal ZnO nanoflower yang terdiri dari nanorod hexagonal ketika temperatur semakin meningkat dan adanya ion hidroksil dalam larutan sehingga pertumbuhan nanorod mengarah ke bidang 0 0 1 dan terakhir terbentuklah ZnO nanoflower pada tahap kedelapan.



Gambar 4.1 Mekanisme pembentukan partikel ZnO nanoflower

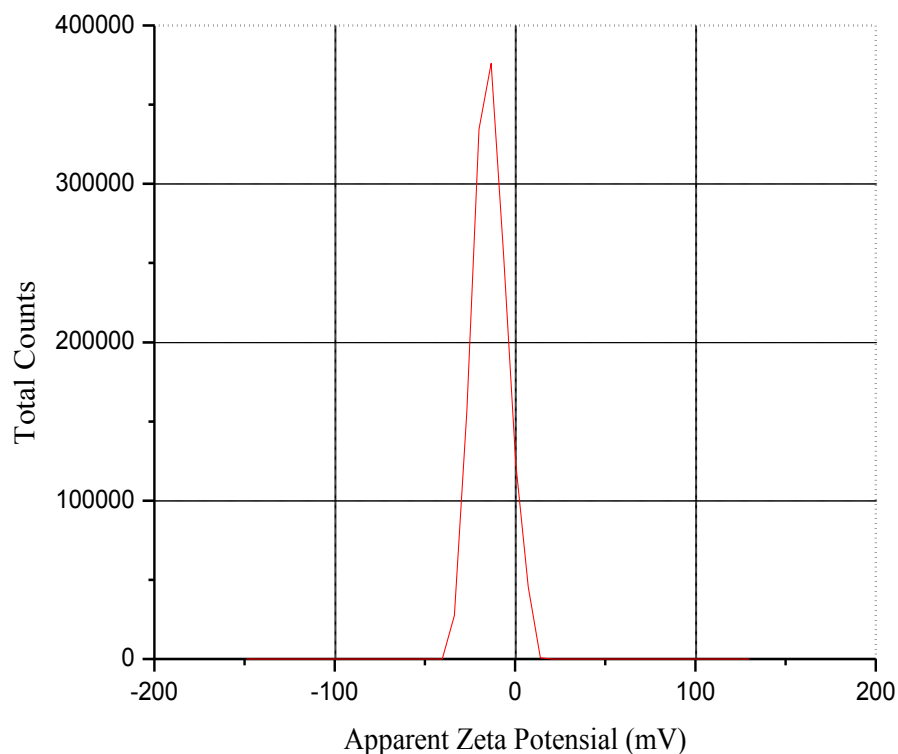
4.1.2 Pembentukan partikel Silika

Pembuatan sol silika dalam penelitian ini dari dispersi partikel SiO₂ koloid dalam air, sumber SiO₂ didapat dari *waterglass*. Dipilih *waterglass* karena harganya yang murah dan ramah lingkungan. Sol silika atau yang biasanya disebut *silicic acid hydrosol* terbentuk dengan cara melewati *waterglass* ke dalam resin kation. Didalam resin kation terjadi pertukaran ion Na⁺ dari larutan dengan ion H⁺.

Proses dapat dijelaskan dengan reaksi berikut :



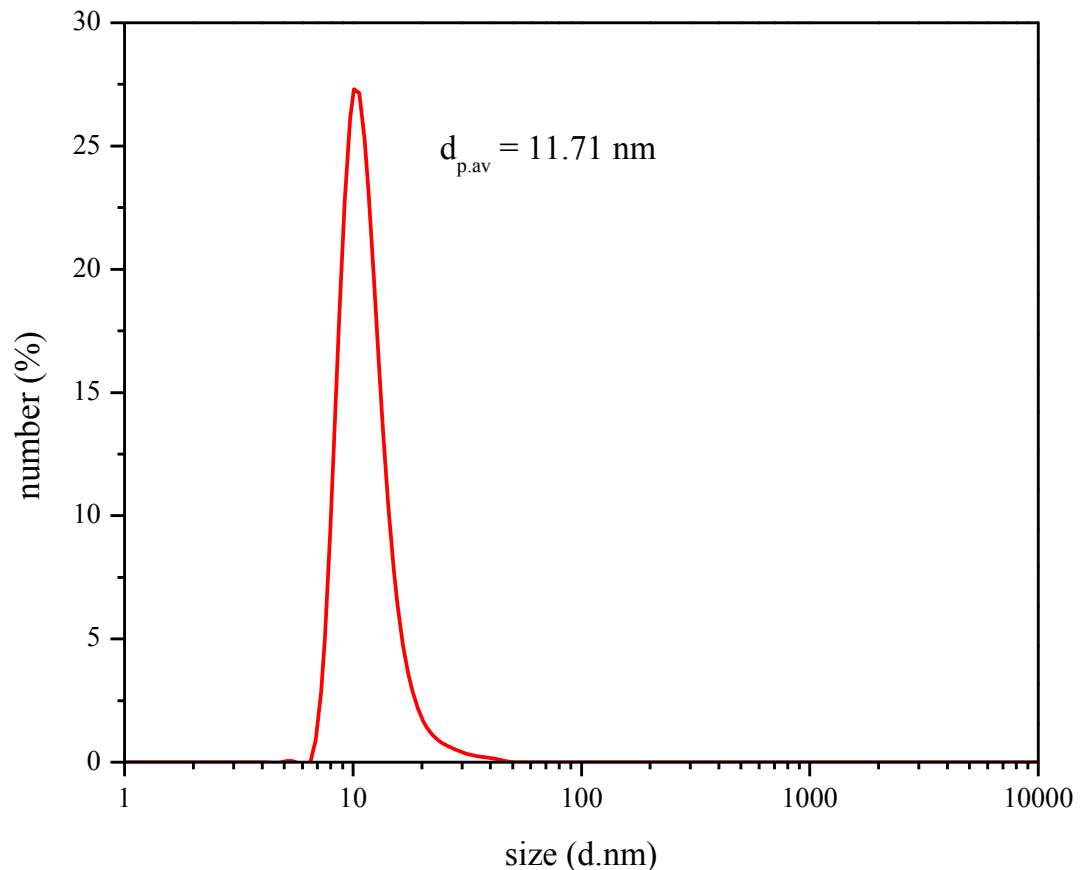
Silika dipilih sebagai material komposit ZnO karena material ini transparan pada daerah cahaya tampak sehingga tidak mengganggu luminisens ZnO. Kestabilan dispersi SiO₂ koloid terjadi akibat partikel-partikel koloid yang terbentuk bermuatan sejenis. Muatan sejenis akan saling tolak-menolak sehingga partikel-partikel tidak pernah berkoagulasi membentuk endapan atau dengan kata lain sol silika tersebut stabil. Untuk menentukan muatan ion dan ukuran partikel sol silika dilakukan pengukuran zeta potensial dan distribusi ukuran partikel seperti ditunjukkan masing-masing pada gambar 4.2 dan gambar 4.3



Gambar 4.2 Hasil uji analisa zeta potensial sol silika

Dari hasil analisa uji zeta potensial diketahui sol silika dengan konsentrasi 0.1 M memiliki muatan ion negatif sebesar -13.6 mV. Muatan ion ini yang menunjukkan kestabilan sol silika karena kekuatan saling tolak menolak antar partikel besar sehingga energi yang dihasilkan semakin besar.

Particle Size Distribution (PSD) merupakan uji analisa yang dapat digunakan untuk menentukan profil distribusi ukuran partikel yang sangat kecil. Ketika cahaya mengenai partikel tersebut, cahaya berhamburan kesegala arah (hamburan *Rayleigh*) dimana hamburan tersebut dikonversikan dalam panjang gelombang (di bawah 250 nm). Dari hasil uji analisa ini untuk konsentrasi silika 0.1 M didapatkan diameter rata-rata partikel pada sol silika sebesar 11.71 nm yang ditunjukkan pada gambar 4.3



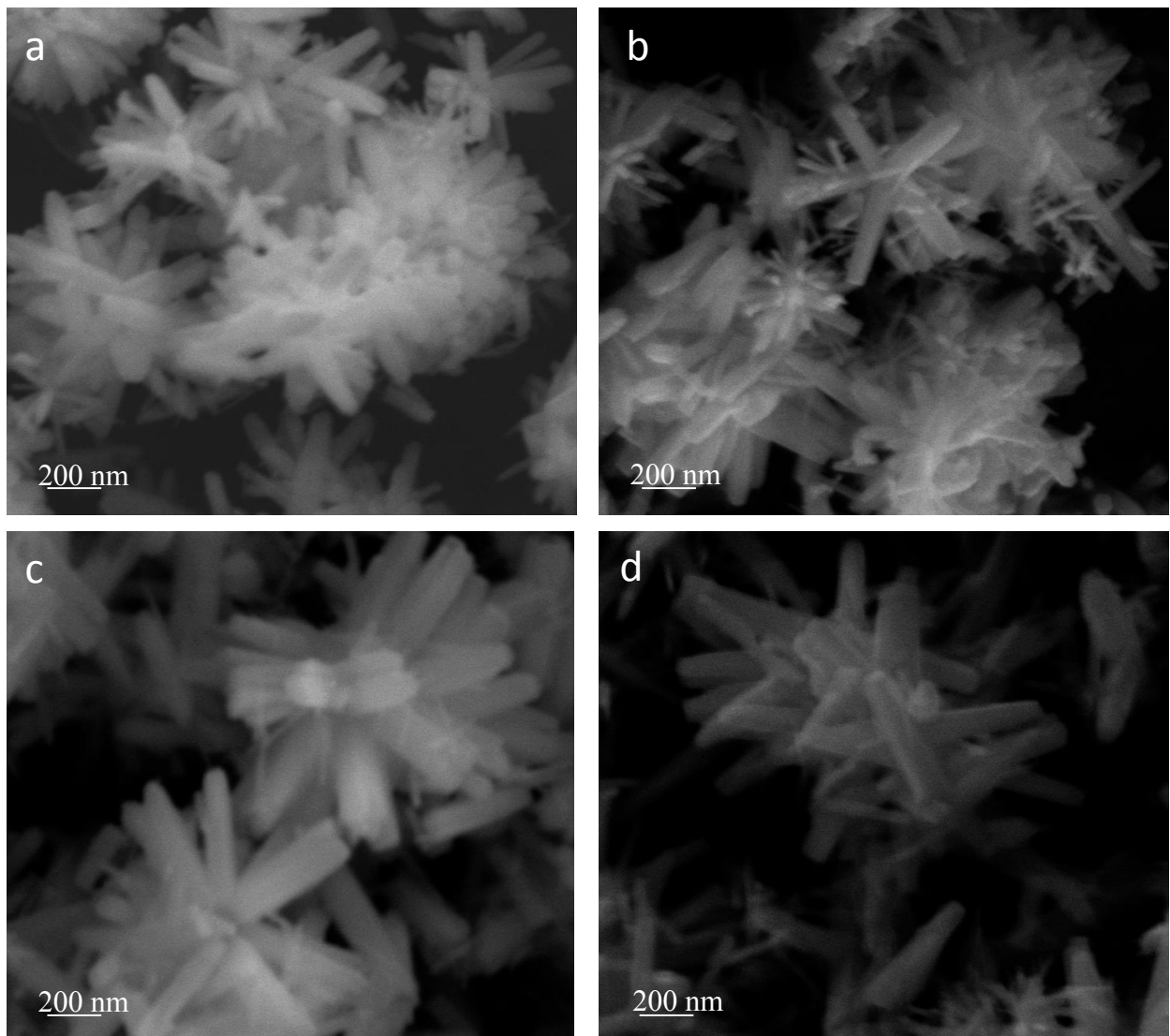
Gambar 4.3 Hasil uji analisa *Particle Size Distribution* (PSD) sol silika

Faktor yang mempengaruhi dalam proses pembuatan sol silika adalah pH, sol silika dikatakan stabil saat $\text{pH} \approx 1-3$ dan $\text{pH} \approx 7$. Kestabilan sol silika dilihat dari tidak terbentuknya gel selama proses pembuatan sol silika. Pada penelitian ini sol silika dibuat pada $\text{pH} \approx 7$ karena bila yang diinginkan material dalam bentuk

partikel dengan ukuran $< 1 \mu\text{m}$ maka terbentuknya gel harus dihindari, sol silika yang dibuat akan digunakan sebagai material komposit partikel ZnO-silika. Partikel ZnO perlu ditambahkan silika karena sifatnya yang tidak stabil karena ukuran partikel ini mengalami pembesaran karena terjadinya reaksi kimia lebih lanjut maupun koagulasi.

4.2 Pengaruh pH dan waktu pengeringan

Gambar 4.4 menunjukkan perbedaan morfologi partikel ZnO untuk variasi waktu pengeringan dan nilai pH larutan awal pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2 L/min mode *continuous* selama 1 jam.



Gambar 4.4 SEM partikel ZnO pada sistem tertutup mode *continous* selama 1 jam untuk variasi pH dan waktu pengeringan a) pH 10;6jam (Zn 01) b) pH 10;12 jam (Zn 02) c) pH 9;6jam (Zn 03) d) pH 9;12 jam (Zn 04)

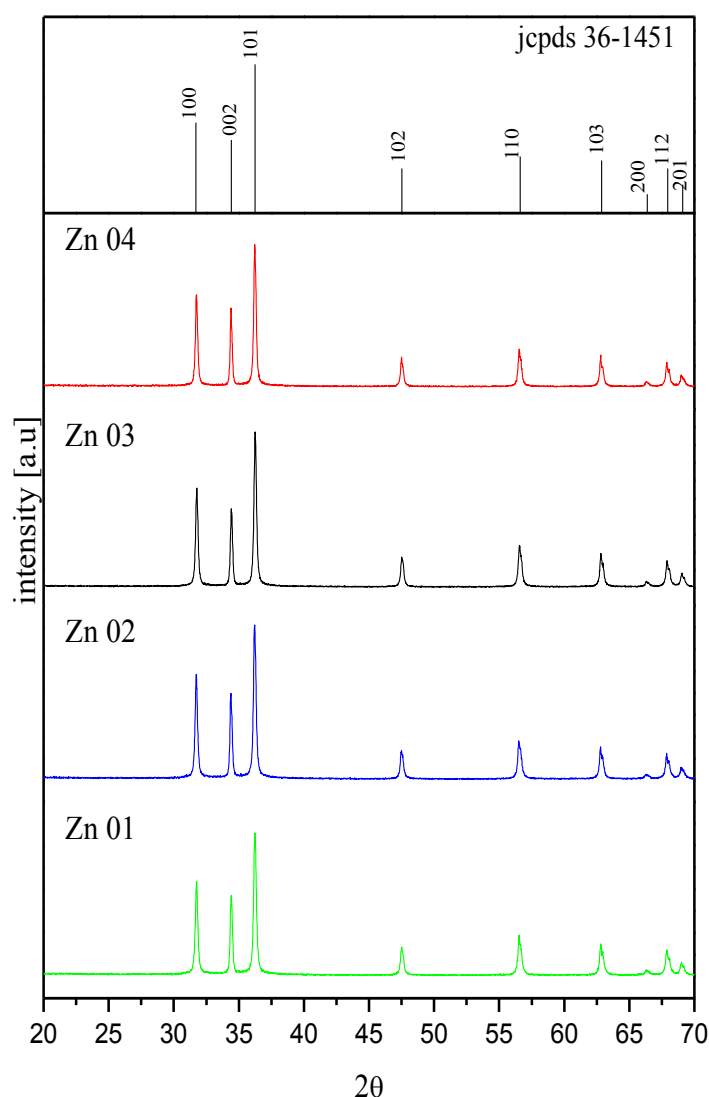
Morfologi partikel dan ukuran geometri yang dinyatakan dalam panjang dapat diketahui dari analisa *Scanning Elektron Microscope* (SEM). Hasil analisa SEM untuk semua variabel yang digunakan dalam penelitian ini menunjukkan morfologi partikel berbentuk *nanoflowers* dan memiliki ukuran geometri yang berbeda antara 0.6–0.8 μm . Pembentukan kristal dalam larutan dibagi menjadi dua tahap yaitu pertama nukleasi kristal yang kemudian diikuti oleh pertumbuhan kristal yang terjadi dari inti kristal. Ukuran dan morfologi partikel yang diperoleh tergantung pada tingkat nukleasi serta tingkat pertumbuhan kristal. Oleh karena itu berdasarkan pertumbuhan ZnO kristal untuk reaksi ZnO *nanoflower*, baik nukleasi dan pertumbuhan kristal keduanya berlangsung sangat cepat. Pada awal langkah penuaan, terbentuk banyak inti ZnO dan karena energi permukaan yang tinggi juga adanya gaya elektrostatis maka beberapa inti ZnO mudah untuk beraglomerasi satu sama lain. ZnO *nanoflowers* yang dihasilkan dari pH larutan awal ≈ 10 mempunyai ukuran lebih kecil jika dibandingkan dengan ZnO *nanoflower* yang terbentuk dari pH larutan awal ≈ 9 dikarenakan pada kondisi yang sangat basa kelarutan meningkat sehingga jumlah ion OH yang terlarut dalam larutan sangat banyak untuk bereaksi membentuk ZnO dan dengan proses pengendapan yang lebih cepat menyebabkan terbentuk ukuran partikel yang lebih kecil. Pada tabel 4.2 ditunjukkan parameter partikel yang dihasilkan dan kondisi penelitian yang sesuai.

Tabel 4.2 Parameter partikel berdasarkan variasi pH larutan dan waktu pengeringan

No	Nama Sampel	pH	Waktu pengeringan (jam)	Ukuran kristal (nm)	Ukuran geometri (μm)	Surface area (m^2/g)	Morfologi nanoflower
1.	Zn 00	-	-	-	-	-	-
2.	Zn 01	10	6	16.13	0.66	4.326	√
3.	Zn 02	10	12	16.38	0.60	6.371	√
4.	Zn 03	9	6	17.12	0.86	4.704	√
5.	Zn 04	9	12	18.07	0.82	11.627	√

Ukuran geometri dalam panjang yang dihitung dari gambar SEM menggunakan aplikasi image MIF menunjukkan bahwa ukuran geometri dipengaruhi oleh nilai pH larutan awal dan waktu pengeringan. Nilai pH larutan awal yang rendah dan waktu pengeringan yang lebih cepat menyebabkan ukuran

geometri dalam panjang semakin meningkat. Hal ini sesuai dengan teori yang menyatakan bahwa nilai pH larutan awal yang lebih rendah menyebabkan proses pengendapan lebih lambat karena kelarutan yang lebih rendah sehingga ukuran partikel yang terbentuk menjadi lebih besar dan dengan waktu pengeringan yang lebih cepat mencegah terjadinya aglomerasi. Gambar 4.5 menunjukkan hasil analisa XRD partikel ZnO untuk variasi waktu pengeringan dan nilai pH larutan awal pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2 L/min mode *continuous* selama 1 jam.



Gambar 4.5 XRD partikel ZnO pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode *continuous* selama 1 jam untuk variasi pH dan waktu pengeringan pH
a) 10;6jam (Zn 01) b) pH 10;12 jam (Zn 02) c) pH 9;6jam (Zn 03)
d) pH 9;12 jam (Zn 04)

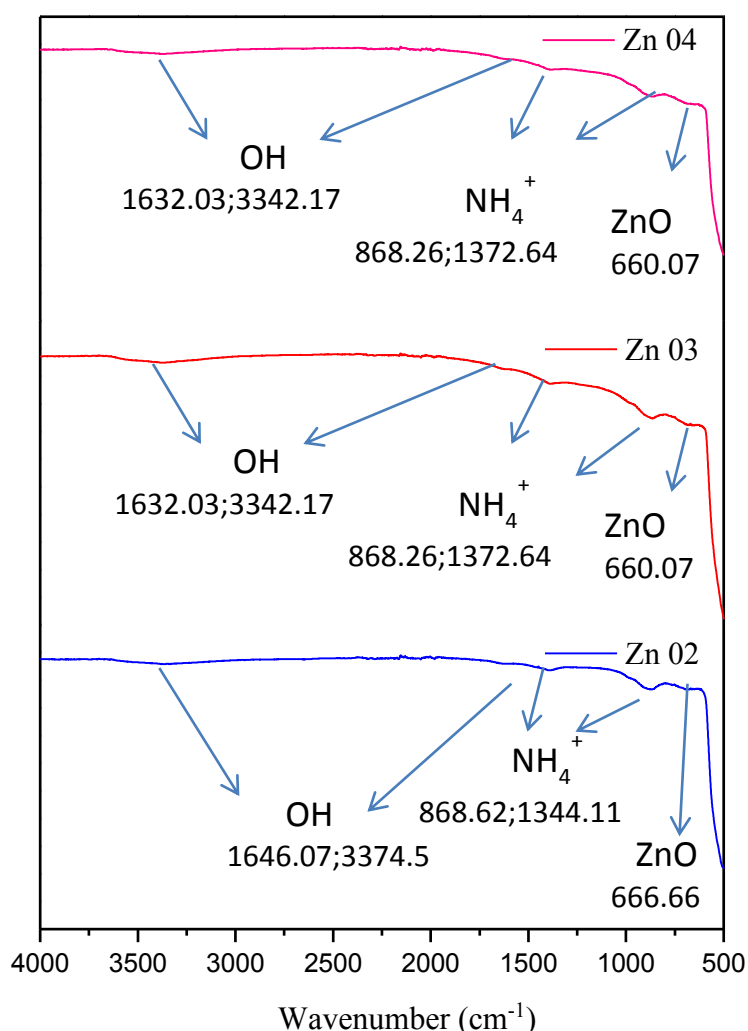
Semua peak difraksi diberi label dan terindeks ke fase heksagonal (JCPDS no.36-1451), tidak terdapat pengotor kristal lainnya yang terdeteksi menunjukkan kemurnian fase partikel ZnO. Semua sampel menunjukkan pola XRD yang sama dengan intensitas yang kuat pada peak (1 0 1). Perubahan terhadap intensitas peak difraksi yang semakin meningkat dan lebar spektral yang menyempit pada peak (1 0 1) akibat dari variasi nilai pH larutan awaldan waktu pengeringan menunjukkan kristalinitas yang baik dari nanopartikel ZnO, lebar peak XRD berhubungan dengan ukuran kristal . Nilai pH larutan awal tidak mempengaruhi struktur kristal dan nilai *full-width at half- maximum* (FWHM) semakin besar dengan meningkatnya nilai pH larutan awal dan terjadi sebaliknya semakin lama waktu pengeringan nilai FWHM semakin kecil. Persamaan *Scherrer* digunakan untuk mendapatkan ukuran kristal ZnO, perhitungan dilakukan berdasarkan peak tertinggi (1 0 1) dari semua sampel. Berikut persamaan *Scherrer* digunakan untuk menghitung rata-rata diameter kristal :

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos\theta}$$

di mana D adalah ukuran kristal rata-rata partikel, θ adalah sudut difraksi Bragg, β adalah nilai FWHM , λ adalah panjang gelombang Cuka dan k adalah konstanta. Diameter kristal yang didapatkan dari hasil perhitungan menunjukkan pH larutan awal yang lebih rendah dengan waktu pengeringan yang lebih lama akan menghasilkan ukuran kristal yang lebih besar. Pembesaran ukuran partikel yang terjadi karena proses aglomerasi dengan semakin lamanya waktu pengeringan.

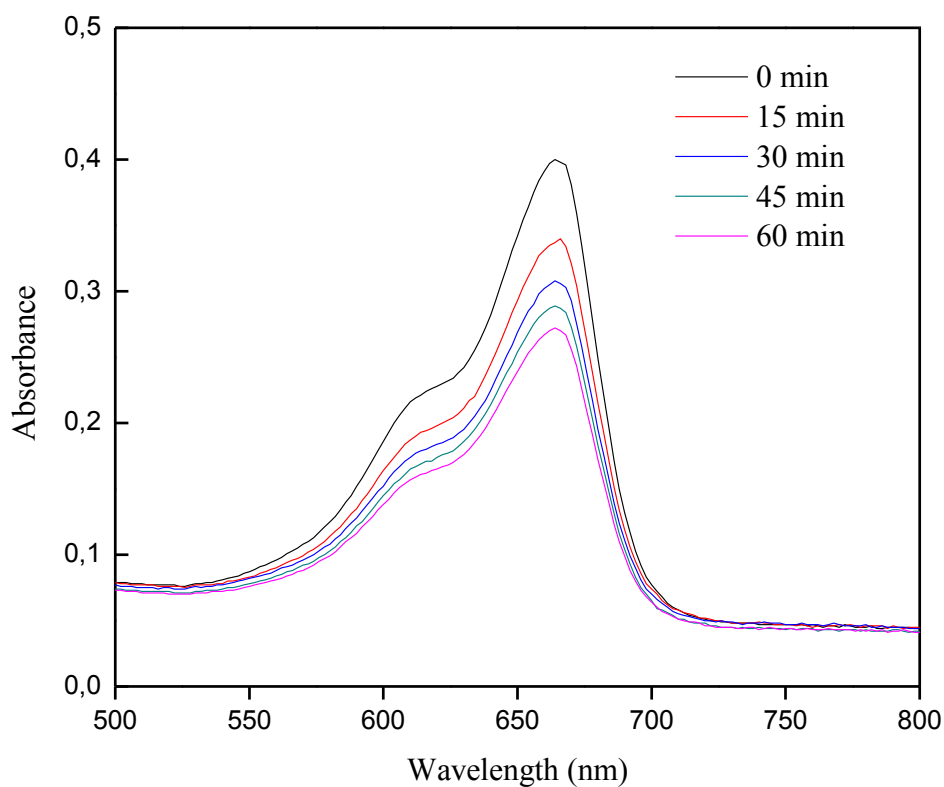
Hasil analisa FTIR partikel ZnO ditunjukkan pada gambar 4.6 yang diperoleh pada panjang gelombang antara 500-4000 cm^{-1} . Pita serapan yang luas di kisaran 3000-3500 cm^{-1} yang menunjukkan penyerapan karakteristik kelompok hidroksil (O-H) atau absorpsi air selama preparasi sampel (Lanje dkk,2013). Adanya pita serapan pada 821-1385 cm^{-1} menunjukkan adanya ion amonium yang keberadaannya mencakup sisi aktif pada permukaan fotokatalis sehingga mengganggu aktivitas katalis. Pita serapan di kisaran 400-700 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan Zn-O. Pita serapan ZnO bergeser secara bertahap apabila ukuran partikel sampel menurun. Efisiensi fotodegradasi (%) Zn 02 lebih rendah daripada Zn 04 karena adanya kandungan molekul air yang tinggi terserap pada katalis. Hal

ini dapat dibuktikan dengan pita serapan yang kuat pada 3000-3500 cm^{-1} di spektrum FTIR. Adanya air di permukaan katalis akan mengurangi sisi aktif pada permukaan katalis. Disisi lain pita serapan deformasi OH berada di kisaran 1800 - 1400 cm^{-1} . Keberadaan kedua pita serapan dengan transmitansi tinggi adalah karena adanya molekul air di permukaan katalis yang menghambat reaksi sehingga memberikan aktivitas fotokatalis yang lebih rendah untuk waktu pengeringan 6 jam sedangkan pada 12 jam pengeringan pita serapan deformasi OH transmisi sangat rendah dan pita serapan ion ammonium akan menghilang hal ini menunjukkan bahwa semua residual garam nitrat sudah tidak ada pada permukaan ZnO sehingga aktivitas fotokatalitik menjadi lebih baik.



Gambar 4.6 FTIR partikel ZnO pada sistem tertutup mode *continous* selama 1 jam untuk variasi pH dan waktu pengeringan a) pH 10;12 jam (Zn 02) b) pH 9;6jam (Zn 03) c) pH 9;12 jam (Zn 04)

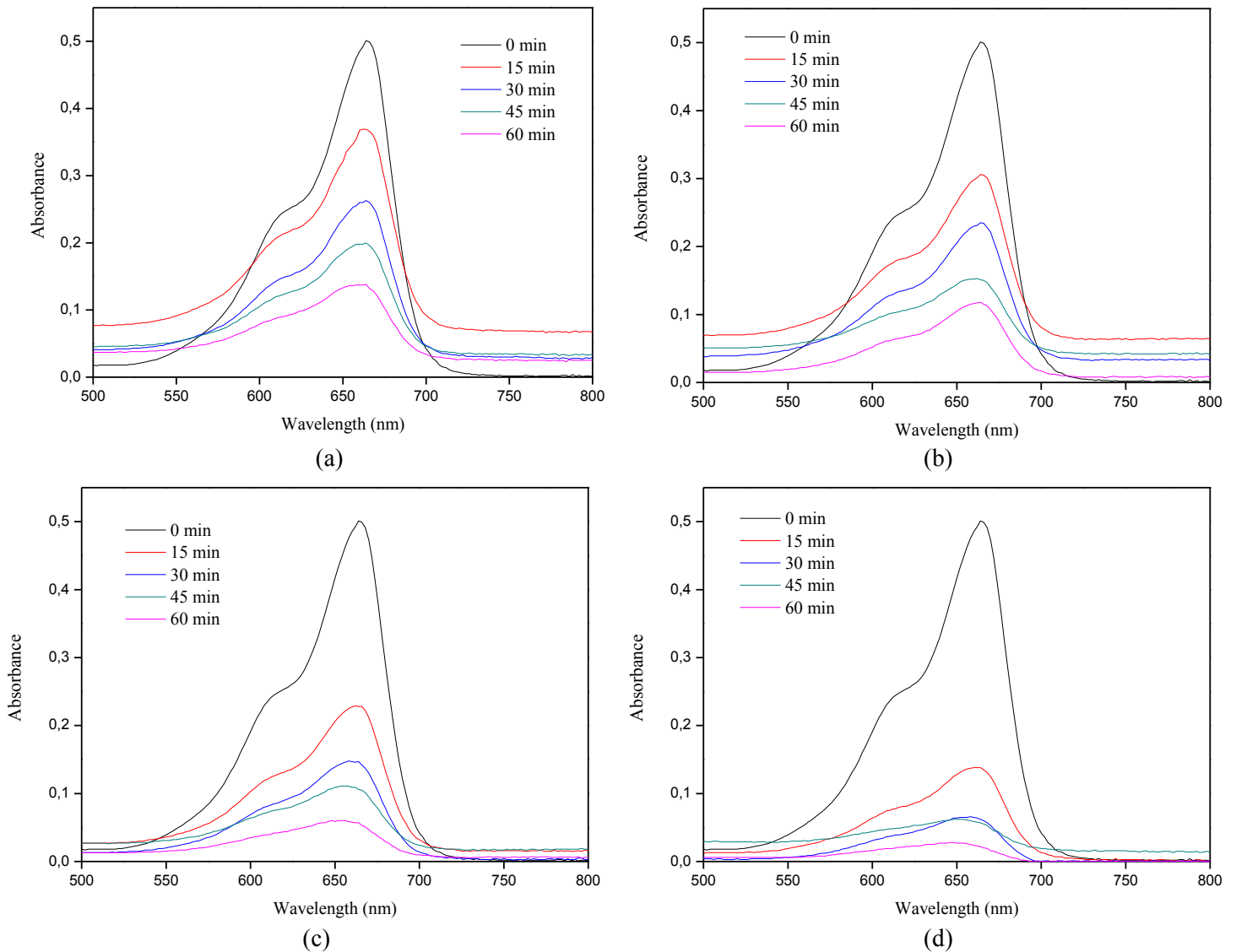
Aktivitas fotokatalitik nanopartikel ZnO diukur pada kondisi penelitian yang sama menggunakan larutan *methylene blue* (MB) di bawah sinar matahari selama 1 jam. Sebagai perbandingan, juga diukur aktivitas fotokatalitik menggunakan larutan yang sama tanpa penambahan fotokatalis ZnO (Zn 00). Hasil penelitian menunjukkan larutan MB yang tidak ditambahkan fotokatalis terjadi sedikit penurunan konsentrasi. Hal ini berbeda dengan adanya penambahan fotokatalis ke dalam larutan, setelah ditambahkan partikel ZnO penurunan konsentrasi akan terjadi lebih banyak. Gambar 4.7 menunjukkan aktivitas fotokatalitik *methylene blue* tanpa adanya fotokatalis ZnO dalam beberapa interval waktu.



Gambar 4.7 Aktivitas fotokatalitik *methylene blue* tanpa partikel ZnO

Efisiensi fotodegradasi (%) sampel Zn 02 dan Zn 04 lebih tinggi dari sampel Zn 01 dan Zn 03 untuk variasi waktu pengeringan dan nilai pH yang sama sedangkan untuk waktu pengeringan yang sama dengan pH yang berbeda didapatkan efisiensi fotodegradasi (%) dari sampel Zn 04 lebih besar daripada Zn 02. Perbedaan dalam efisiensi degradasi menunjukkan bahwa fotodegradasi tergantung pada bentuk dan ukuran partikel ZnO, yang dapat dikontrol dengan mengubah nilai pH dan waktu pengeringan. Variasi absorbansi larutan MB

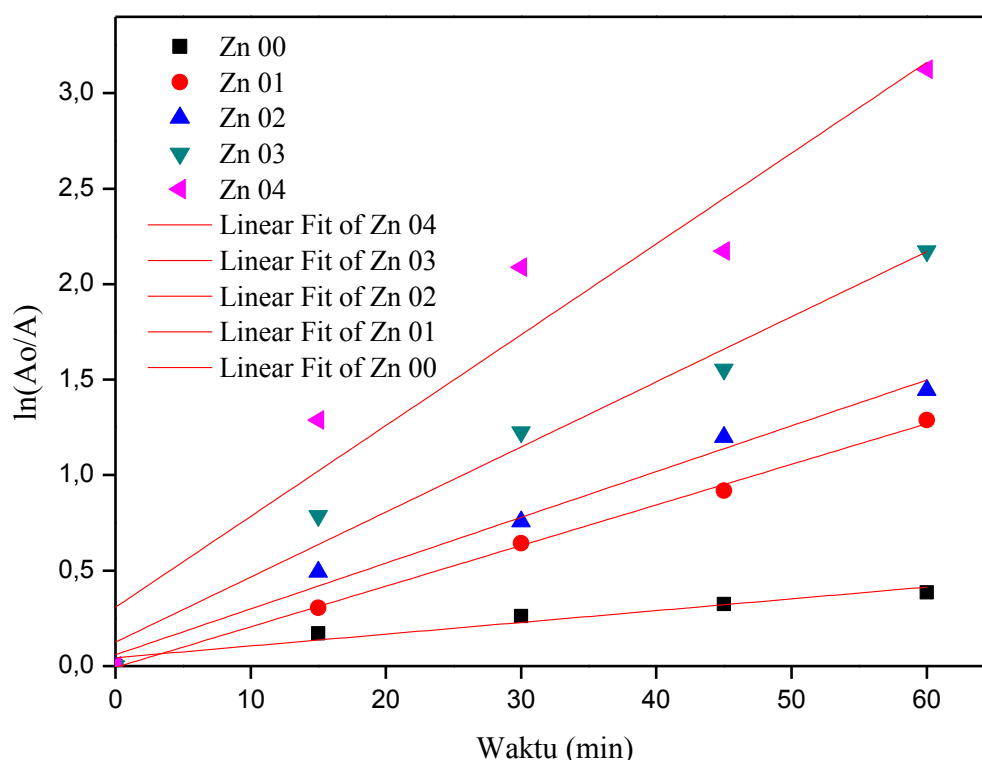
terhadap waktu partikel ZnO pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2 L/min mode *continuous* selama 1 jam untuk variasi pH dan waktu pengeringan ditunjukkan pada gambar 4.8



Gambar 4.8 Aktivitas fotokatalitik partikel ZnO pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2 L/min mode *continuous* selama 1 jam untuk variasi pH dan waktu pengeringan a) 10;6jam (Zn 01) b) pH 10;12 jam (Zn 02) c) pH 9;6jam (Zn 03) d) pH 9;12 jam (Zn 04)

Aktivitas fotokatalitik dapat dibandingkan secara langsung dengan menggunakan persamaan $\ln (A_0/A) = kt$ dimana A_0 dan A masing-masing

merupakan absorbansi awal MB dan absorbansi MB pada waktu reaksi t , k adalah laju konstan kinetik dan t adalah waktu reaksi (Pawar dkk, 2014). Nilai k yang dihitung untuk sampel Zn 04 ($k = 0.047 \text{ min}^{-1}$) jauh lebih tinggi nilainya daripada sampel Zn 02 ($k = 0.023 \text{ min}^{-1}$) dan Zn 03 ($k = 0.034 \text{ min}^{-1}$) yang berarti bahwa aktivitas fotokatalitik dipengaruhi oleh nilai pH dan waktu pengeringan. Gambar 4.9 menunjukkan kurva yang dihasilkan dari plot $\ln(A_0/A)$ vs t merupakan *pseudo-first-order* dan nilai *slope* dari hasil *fitting line* dapat dianggap sebagai nilai k yang ditunjukkan dengan konstanta laju reaksi untuk MB degradasi dari katalis yang berbeda dihitung dan tercantum dalam Tabel 4.3



Gambar 4.9 Kurva $\ln(A_0/A)$ vs t fotodegradasi MB variasi pH dan waktu pengeringan

Efisiensi fotodegradasi (%) tertinggi didapatkan setelah waktu pengeringan 12 jam dikarenakan sebagian besar molekul air dan sisa garam nitrat berkurang dari permukaan katalis sehingga luas permukaan menjadi lebih besar untuk degradasi fotokatalitik. Dalam reaksi fotokatalitik, luas permukaan besar yang berarti ukuran partikel kecil karena sinar matahari dapat berinteraksi lebih baik dengan permukaan ZnO. Dengan kata lain diharapkan luas permukaan yang besar

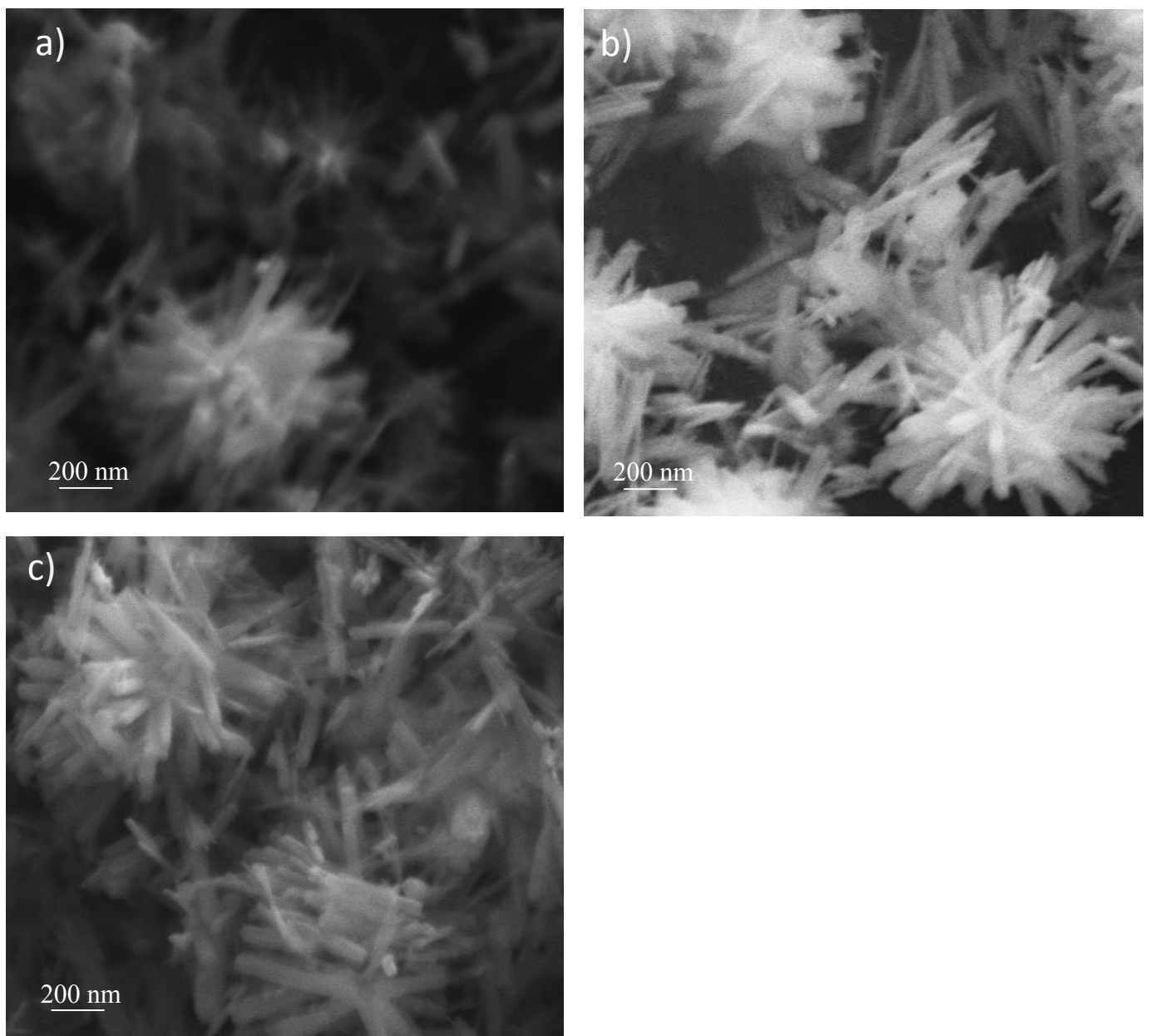
akan memberikan sisi aktif yang lebih banyak pada permukaan fotokatalis ZnO sehingga memberikan efisiensi cahaya bereaksi menyerap ($h\nu$) dan foto eksitasi elektron (e^-) pada pita konduksi memberikan lubang positif (h^+) pada pita valensi. Semakin tinggi aktivitas fotokatalis dari sampel Zn 04 disebabkan semakin besarnya kandungan oksigen di permukaan karena luas permukaan yang lebih besar dapat memberikan sisi yang lebih aktif untuk menyerap.

Tabel 4.3 Aktivitas fotokatalitik berdasarkan variasi pH larutan dan waktu pengeringan terhadap waktu dan nilai k

Nama sampel	% degradasi MB				k (min^{-1})
	15 min	30 min	45 min	60 min	
Zn 00	16	23	28	32	0.006
Zn 01	26	47	60	72	0.021
Zn 02	39	53	70	76	0.023
Zn 03	54	70	79	89	0.034
Zn 04	72	88	89	96	0.047

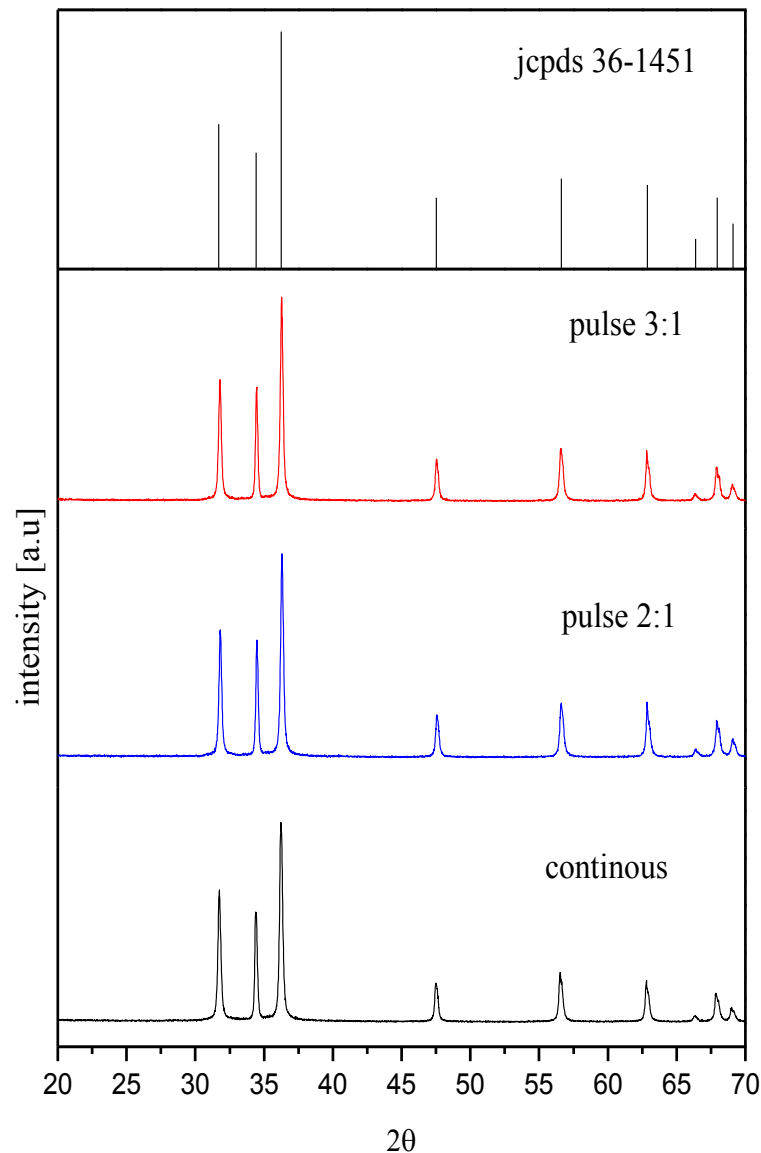
4.3 Pengaruh jenis mode yang digunakan

Hasil analisa SEM untuk variabel jenis mode yang digunakan dalam penelitian ini menunjukkan morfologi partikel berbentuk *nanoflowers*. Pengukuran temperatur yang dilakukan selama proses sonikasi menunjukkan mode pulse 2:1 lebih cepat mencapai temperatur konstan 72°C pada menit ke-60 dibandingkan dengan mode *continuous* yang mencapai keadaan konstan pada menit ke-90 karena mode pulse sudah terdapat *on-off function* sehingga dapat mengontrol panas yang dihasilkan pada saat proses sonikasi. Temperatur reaksi mempengaruhi proses disosiasi $\text{Zn}(\text{OH})_2$ yang menjadi ion Zn^{2+} dan ion OH^- , telah diketahui bahwa pembentukan inti ZnO dimulai apabila jumlah ion Zn^{2+} dan ion OH^- berlebih proses ini yang sering disebut sebagai proses nukleasi awal pembentukan ZnO. Perbedaan morfologi yang berbeda dimungkinkan karena perbedaan waktu proses nukleasi awal pembentukan ZnO antara masing-masing mode yang tidak lain karena dipengaruhi oleh perbedaan temperatur selama proses sonikasi berlangsung meskipun pada awal proses sonikasi temperatur telah sama-sama di setting 70°C . Gambar 4.10 menunjukkan perbedaan morfologi partikel ZnO dengan pH larutan awal ≈ 10 untuk variasi jenis mode yang digunakan pada sistem terbuka selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam.



Gambar 4.10 SEM partikel ZnO variasi jenis mode yang digunakan dengan pH larutan awal ≈ 10 pada sistem terbuka selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam a) mode *continuous* (Zn 10) b) mode *pulsed* 2:1 (Zn 11) c) mode *pulsed* 3:1 (Zn 12)

Gambar 4.11 menunjukkan hasil analisa XRD partikel ZnO dengan pH larutan awal ≈ 10 untuk variasi jenis mode yang digunakan pada sistem terbuka selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam.



Gambar 4.11 XRD partikel ZnO dengan pH larutan awal ≈ 10 variasi jenis mode yang digunakan pada sistem terbuka selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam

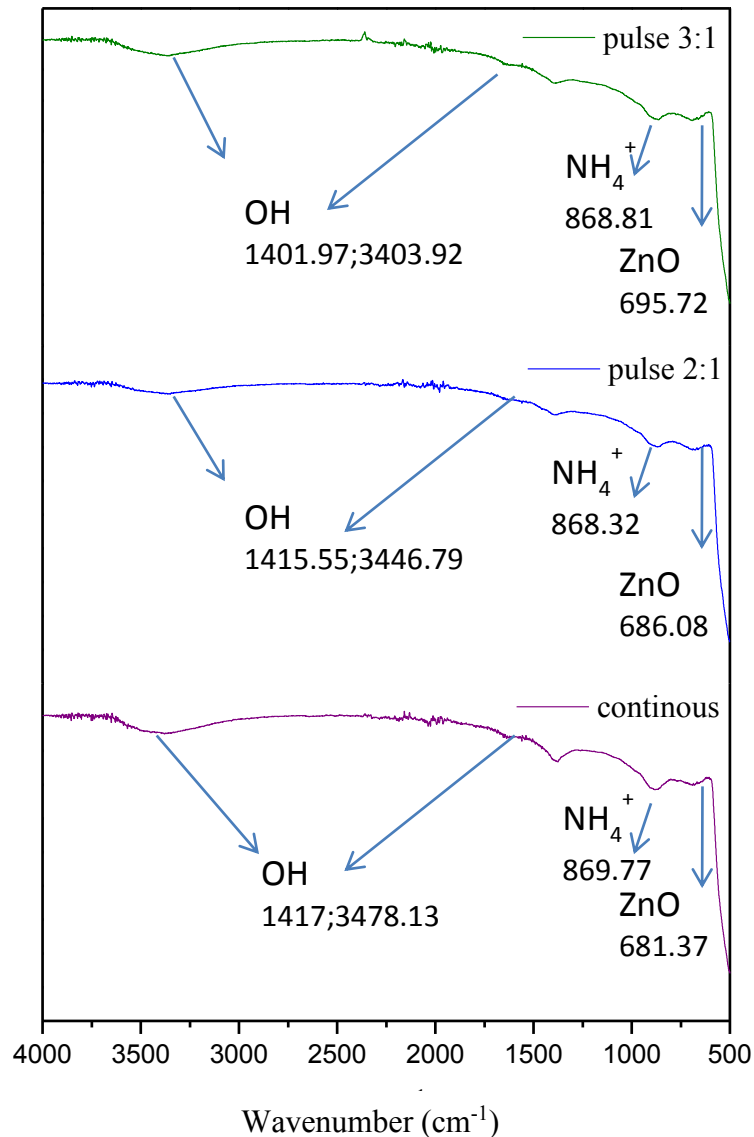
Hasil analisa XRD dari nanopartikel ZnO yang dihasilkan dengan variasi jenis mode yang digunakan menunjukkan kemurnian fase partikel ZnO tidak terdapat pengotor kristal lainnya yang terdeteksi. Semua peak difraksi diberi label dan terindeks ke fase heksagonal (JCPDS no . 36-1451). Semua sampel menunjukkan pola XRD yang sama dengan intensitas yang kuat pada peak (1 0 1). Perubahan terhadap intensitas peak difraksi yang semakin meningkat dan lebar spektral yang menyempit pada peak (1 0 1) akibat dari variasi jenis mode yang digunakan menunjukkan kristalinitas yang baik dari nanopartikel ZnO, lebar peak XRD berhubungan dengan ukuran kristal . Jenis mode yang digunakan tidak

mempengaruhi struktur kristal dan nilai *full-width at half- maximum* (FWHM) dengan menggunakan mode pulse lebih kecil bila dibandingkan dengan mode continuous yaitu 0.258; 0.250; 0.228 untuk masing-masing jenis mode *continuous*, mode *pulsed* 2:1 dan mode *pulse* 3:1. Pada tabel 4.4 ditunjukkan parameter partikel yang dihasilkan dan kondisi penelitian yang sesuai.

Tabel 4.4 Parameter partikel yang dihasilkan berdasarkan variasi mode

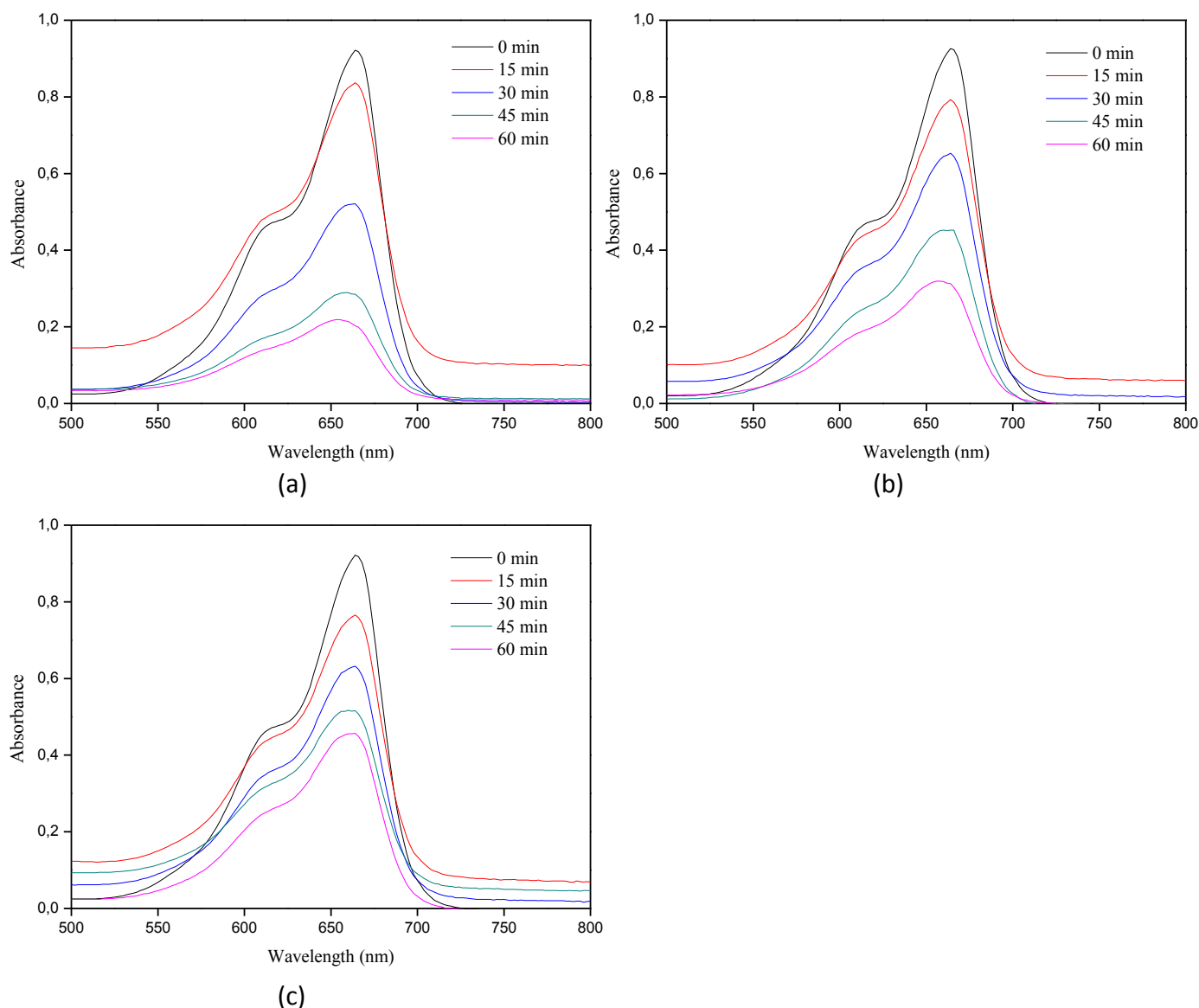
No	Nama Sampel	pH	Jenis Mode	Ukuran kristal (nm)	Surface area (m ² /g)	Morfologi nanoflower
1.	Zn 10	10	Continuous	18.35	7.511	√
2.	Zn 11	10	Pulse 2:1	19.89	5.466	√
3.	Zn 12	10	Pulse 3:1	24.46	2.107	√

Hasil analisa FTIR panjang gelombang antara 500-4000 cm⁻¹ untuk partikel ZnO yang dihasilkan dari variasi jenis mode yang digunakan pada sistem terbuka dengan pH larutan awal≈10 selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam ditunjukkan pada gambar 4.12. Pita serapan yang luas di kisaran 3000-3500 cm⁻¹ yang menunjukkan penyerapan karakteristik gugus hidroksil (O-H). Pita serapan di kisaran 400-700 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan Zn-O. Pita serapan ZnO bergeser secara bertahap apabila ukuran partikel sampel menurun. Adanya pita serapan pada 821-1385 cm⁻¹ menunjukkan adanya ion amonium yang keberadaannya mencakup sisi aktif pada permukaan fotokatalis sehingga mengganggu aktivitas katalis. Adanya air di permukaan katalis akan mengurangi sisi aktif pada permukaan katalis. Disisi lain pita serapan deformasi OH berada di kisaran 1800 -1400 cm⁻¹ Keberadaan kedua pita serapan dengan transmitansi tinggi adalah karena adanya molekul air di permukaan katalis. Fenomena ini akan menghambat reaksi sehingga memberikan aktivitas fotokatalis yang lebih rendah untuk mode *pulsed* 3:1. Pada mode *continuous* dan mode *pulsed* 2:1 pita serapan deformasi OH masih ada tetapi dengan transmisi yang sangat rendah hal ini menunjukkan bahwa aktivitas fotokatalitik menjadi lebih baik.



Gambar 4.12 FTIR partikel ZnO dengan pH larutan awal ≈ 10 variasi jenis mode yang digunakan pada sistem terbuka selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam

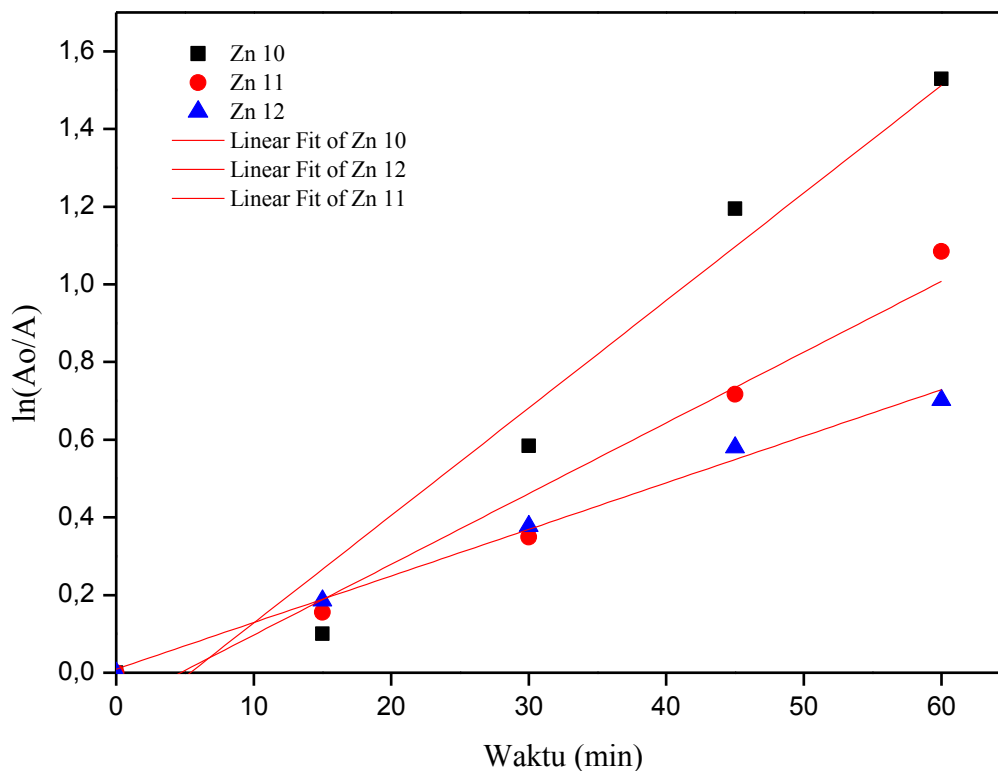
Aktivitas fotokatalitik partikel ZnO diukur pada kondisi penelitian yang sama menggunakan larutan *methylene blue* (MB) di bawah sinar matahari selama 1 jam. Variasi absorbansi larutan MB terhadap waktu dengan adanya partikel ZnO yang berbeda dalam beberapa interval waktu ditunjukkan pada gambar 4.13 Hasil penelitian menunjukkan partikel ZnO yang dihasilkan dengan menggunakan mode *continuous* lebih cepat mendegradasi *methylene blue* karena memiliki ukuran partikel yang lebih kecil bila dibandingkan dengan kedua mode yang lain sehingga memiliki luas permukaan yang lebih besar.



Gambar 4.13 Aktivitas fotokatalitik partikel ZnO dengan pH larutan awal ≈ 10 variasi jenis mode yang digunakan pada sistem terbuka selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam (a) Zn 10 (b) Zn 11 (c) Zn 12

Untuk dapat membandingkan aktivitas fotokatalitik secara langsung digunakan persamaan $\ln (A_0/A) = kt$ dimana A_0 dan A masing-masing merupakan absorbansi awal MB dan absorbansi MB pada waktu reaksi t , k adalah laju konstan kinetik dan t adalah waktu reaksi. Semakin tinggi aktivitas fotokatalis dari sampel Zn 10 disebabkan semakin besarnya kandungan oksigen di permukaan karena luas permukaan yang lebih besar dapat memberikan sisi yang lebih aktif untuk menyerap. Gambar 4.14 menunjukkan kurva yang dihasilkan dari plot $\ln (A_0/A)$ vs t merupakan *pseudo-first-order* dan nilai *slope* dari hasil *fitting line* dapat dianggap sebagai nilai k yang ditunjukkan dengan konstanta laju

reaksi untuk *methylene blue* degradasi dari partikel ZnO yang berbeda dihitung dan tercantum dalam Tabel 4.5



Gambar 4.14 Kurva $\ln (A_0/A)$ vs t degradasi MB partikel ZnO dengan pH larutan awal ≈ 10 variasi jenis mode yang digunakan pada sistem terbuka selama 1.5 jam dengan waktu pengeringan 12 jam

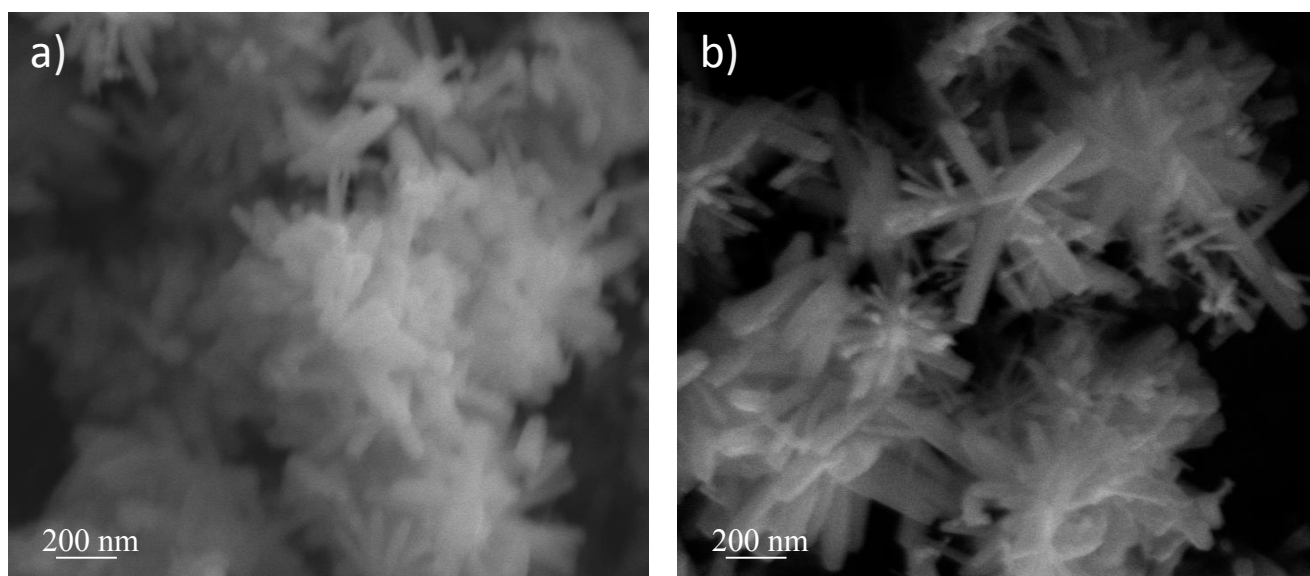
Perbedaan dalam efisiensi degradasi menunjukkan bahwa fotodegradasi tergantung pada bentuk dan ukuran partikel ZnO, yang dapat dikontrol dengan mengubah jenis mode yang digunakan.

Tabel 4.5 Aktivitas fotokatalitik berdasarkan variasi mode terhadap waktu dan nilai k

Nama sampel	% degradasi MB				$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
	15 min	30 min	45 min	60 min	
Zn 10	9	43	69	78	0.0276
Zn 11	14	29	51	66	0.0182
Zn 12	17	31	44	50	0.0119

4.4 Pengaruh laju alir nitrogen

Hasil analisa SEM untuk variabel laju alir nitrogen yang digunakan dalam penelitian ini menunjukkan morfologi partikel berbentuk *nanoflowers* dan memiliki ukuran geometri yang berbeda yaitu 0.54 μm dan 0.60 μm untuk masing-masing variasi laju alir nitrogen 0.5 L/min dan 2 L/min. Morfologi yang ditunjukkan dari kedua variasi laju alir nitrogen yang digunakan bahwa semakin besar laju alir nitrogen akan menghasilkan ukuran geometri yang lebih besar dengan ukuran partikel yang lebih kecil dikarenakan jumlah ammonia yang ikut terbawa keluar oleh gas nitrogen mempengaruhi nilai pH larutan didalam reaktor. Pengukuran pH yang dilakukan sebelum dan setelah proses sonikasi menunjukkan terjadinya penurunan pH selama proses sonikasi berlangsung, sebelum proses sonikasi semua sampel memiliki pH larutan ≈ 10 kemudian setelah proses sonikasi nilai pH larutan turun menjadi 9.2 untuk laju alir 2L/min dan 8 untuk laju alir nitrogen 0.5 L/min. Gambar 4.15 menunjukkan perbedaan morfologi partikel ZnO dengan pH larutan awal ≈ 10 untuk variasi laju alir gas nitrogen pada sistem tertutup menggunakan mode *continuous* selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam.



Gambar 4.15 SEM partikel ZnO pada sistem tertutup mode *continuous* selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam a) 2L/min (Zn 02) b) 0.5 L/min (Zn 05)

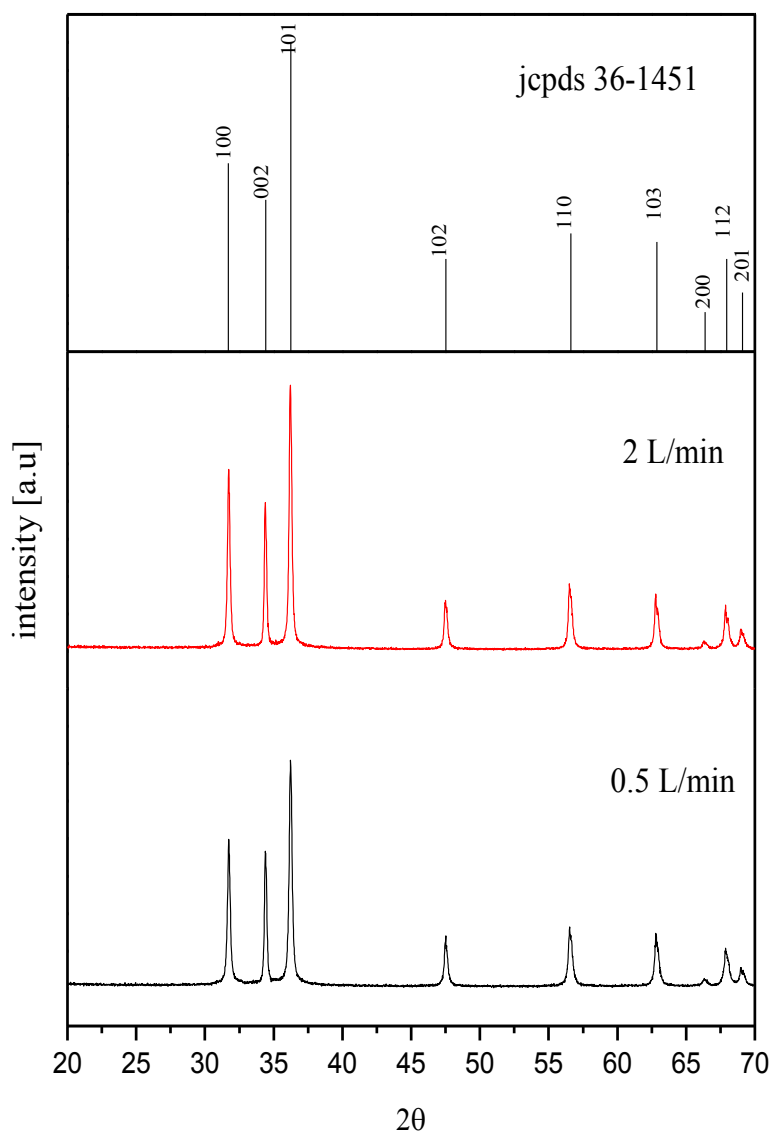
Semakin besar laju alir nitrogen yang digunakan maka jumlah ammonia yang terikut keluar bersama gas nitrogen juga semakin besar sehingga pH larutan

menjadi rendah menyebabkan kelarutan berkurang sehingga proses pengendapan menjadi lambat dan menghasilkan ukuran geometri yang lebih besar.

Gambar 4.16 menunjukkan hasil analisa XRD partikel ZnO dengan pH larutan awal ≈ 10 untuk variasi laju alir gas nitrogen pada sistem tertutup menggunakan mode *continuous* selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam. Hasil analisa XRD dari nanopartikel ZnO yang dihasilkan dengan variasi laju alir nitrogen menunjukkan kemurnian fase partikel ZnO tidak terdapat pengotor kristal lainnya yang terdeteksi. Semua peak difraksi diberi label dan terindeks ke fase heksagonal (JCPDS no . 36-1451). Dalam struktur hexagonal, tingkat pertumbuhan relatif setiap bidang kristal agak berbeda sesuai dengan orientasi kristal sehingga sulit untuk kristal ZnO tumbuh simetris menjadi partikel bulat (Lee dkk, 2007). Semua sampel menunjukkan pola XRD yang sama dengan intensitas yang kuat pada peak (1 0 1). Perubahan terhadap intensitas peak difraksi yang semakin meningkat dan lebar spektral yang menyempit pada peak (1 0 1) akibat dari variasi laju alir nitrogen menunjukkan kristalinitas yang baik dari nanopartikel ZnO, lebar peak XRD berhubungan dengan ukuran kristal . Laju alir nitrogen tidak mempengaruhi struktur kristal dan nilai *full-width at half-maximum* (FWHM) berkurang dengan meningkatnya laju alir nitrogen yaitu 0.243 dan 0.234 untuk masing-masing laju alir 0.5 L/min dan 2 L/min. Berdasarkan persamaan *Scherrer* yang digunakan untuk menghitung rata-rata diameter kristal didapatkan ukuran kristal dengan laju alir nitrogen 2L/min lebih kecil dibandingkan dengan ukuran kristal untuk laju alir 0.5 L/min. Pada Tabel 4.6 ditunjukkan parameter partikel yang dihasilkan dan kondisi penelitian yang sesuai.

Tabel 4.6 Parameter partikel yang dihasilkan berdasarkan variasi laju alir nitrogen

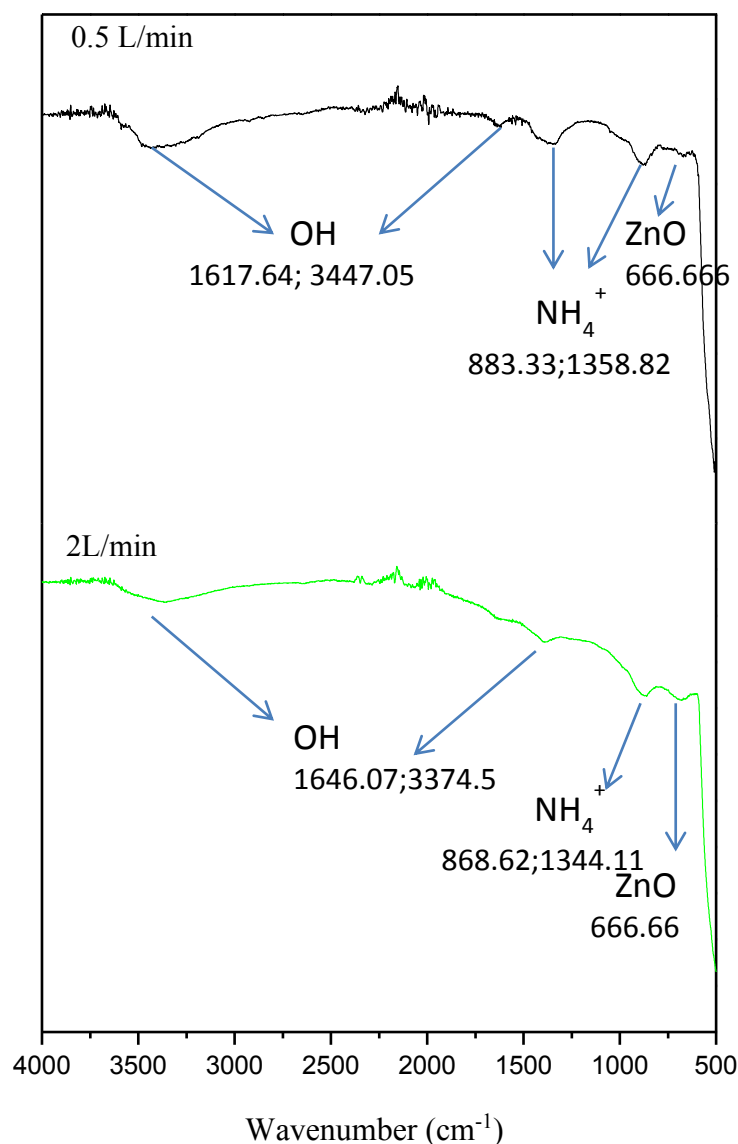
No	Nama Sampel	pH	Laju alir N ₂ (L/min)	Ukuran kristal (nm)	Ukuran geometri (μm)	Surface area (m ² /g)	Morfologi nanoflower
1.	Zn 02	10	2	16.30	0.60	6.371	√
2.	Zn 05	10	0.5	16.38	0.54	3.902	√



Gambar 4.16 XRD partikel ZnO variasi laju alir nitrogen pada sistem tertutup mode *continuous* selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam

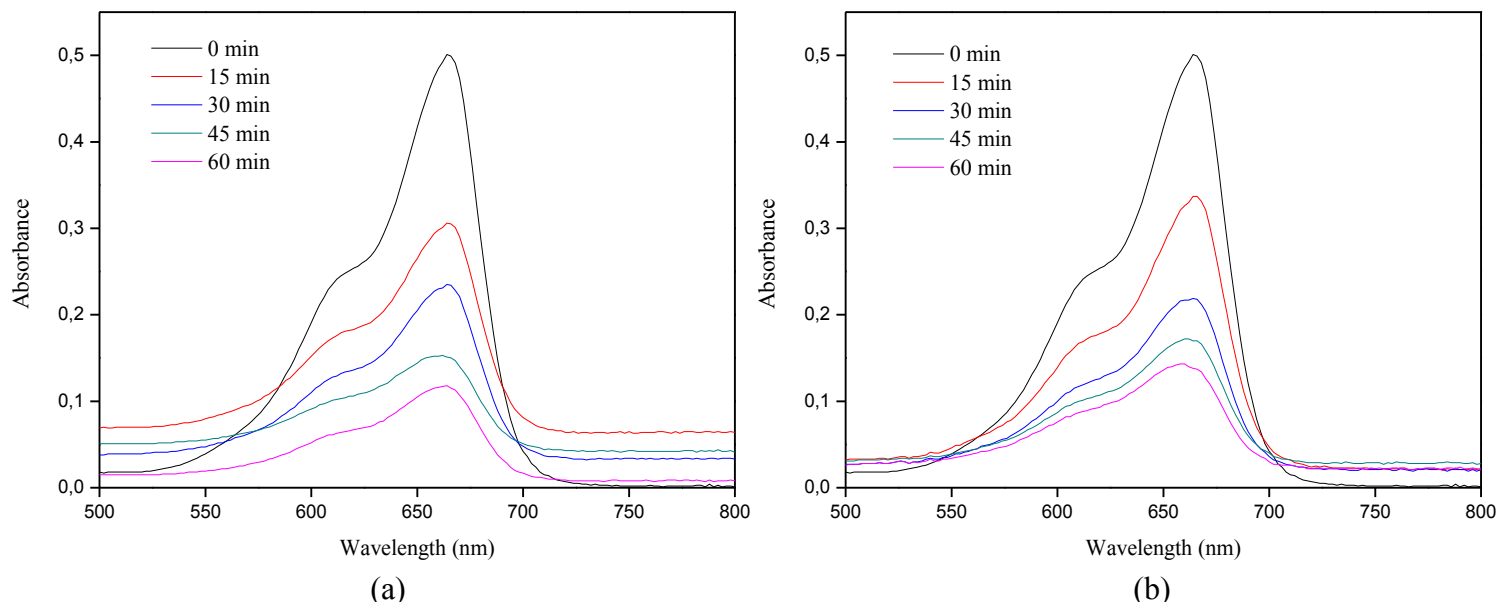
Hasil analisa FTIR partikel ZnO yang dihasilkan dari variasi laju alir nitrogen pada sistem tertutup menggunakan mode *continuous* selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam ditunjukkan pada gambar 4.17 pada panjang gelombang antara $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Pita serapan yang luas di kisaran $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan penyerapan karakteristik gugus hidroksil (O-H). Pita serapan di kisaran $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan Zn-O. Pita serapan ZnO bergeser secara bertahap apabila ukuran partikel sampel menurun. Adanya pita serapan pada $821\text{--}1385\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ion amonium yang keberadaannya mencakup sisi aktif pada permukaan fotokatalis sehingga

mengganggu aktivitas katalis. Adanya air di permukaan katalis akan mengurangi sisi aktif pada permukaan katalis. Disisi lain pita serapan deformasi OH berada di kisaran $1800 - 1400 \text{ cm}^{-1}$. Keberadaan kedua pita serapan dengan transmitansi tinggi adalah karena adanya molekul air di permukaan katalis. Fenomena ini akan menghambat reaksi sehingga memberikan aktivitas fotokatalis yang lebih rendah untuk laju alir 0.5 L/min . Pada laju alir 2 L/min pita serapan deformasi OH masih ada tetapi dengan transmisi yang sangat rendah hal ini menunjukkan bahwa aktivitas fotokatalitik menjadi lebih baik.



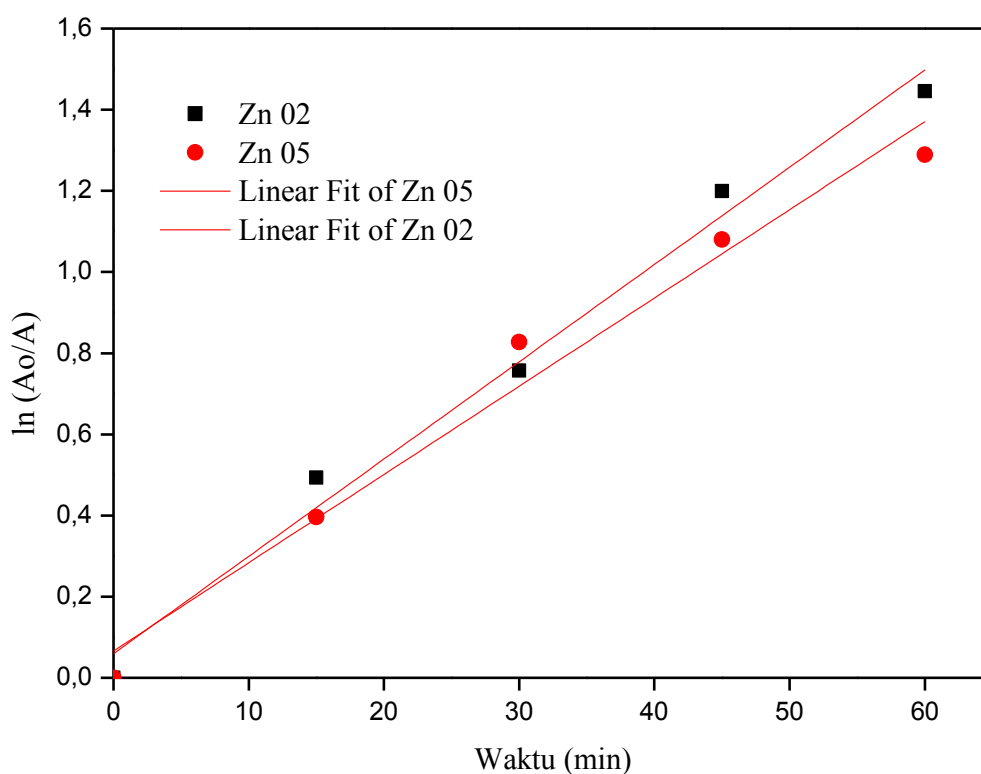
Gambar 4.17 FTIR partikel ZnO variasi laju alir nitrogen pada sistem tertutup mode continuous selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam

Aktivitas fotokatalitik nanopartikel ZnO diukur pada kondisi penelitian yang sama menggunakan larutan *methylene blue* (MB) di bawah sinar matahari selama 1 jam. Variasi absorbansi larutan MB terhadap waktu dengan adanya partikel ZnO yang berbeda ditunjukkan pada gambar 4.18



Gambar 4.18 Aktivitas fotokatalitik partikel ZnO variasi laju alir nitrogen pada sistem tertutup mode *continous* waktu pengeringan 12 jam a) 2 L/min (Zn 02) b) 0.5 L/min (Zn 05)

Untuk dapat membandingkan aktivitas fotokatalitik secara langsung digunakan persamaan $\ln (A_0/A) = kt$ dimana A_0 dan A masing-masing merupakan absorbansi awal MB dan absorbansi MB pada waktu reaksi t , k adalah laju konstan kinetik dan t adalah waktu reaksi. Nilai k yang dihitung untuk sampel Zn 05 ($k = 0.021 \text{ min}^{-1}$) lebih rendah nilainya daripada sampel Zn 02 ($k = 0.023 \text{ min}^{-1}$). Semakin tinggi aktivitas fotokatalis dari sampel Zn 02 disebabkan semakin besarnya kandungan oksigen di permukaan karena luas permukaan yang lebih besar dapat memberikan sisi yang lebih aktif untuk menyerap. Gambar 4.19 menunjukkan kurva yang dihasilkan dari plot $\ln (A_0/A)$ vs t merupakan *pseudo-first-order* dan nilai *slope* dari hasil *fitting line* dapat dianggap sebagai nilai k yang ditunjukkan dengan konstanta laju reaksi untuk *methylene blue* degradasi dari partikel ZnO yang berbeda dihitung dan tercantum dalam Tabel 4.7



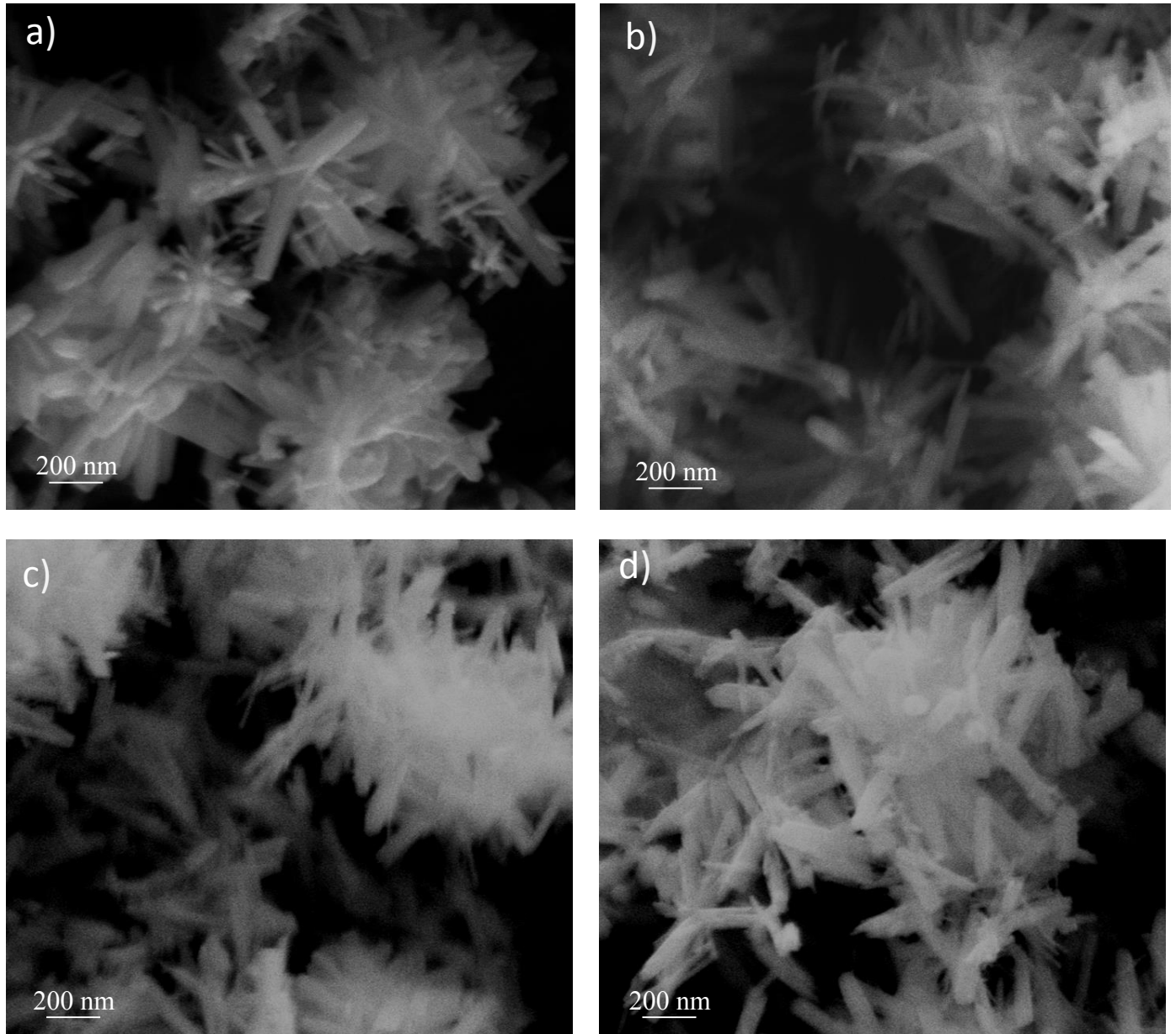
Gambar 4.19 Kurva $\ln (A_0/A)$ vs t degradasi MB partikel ZnO variasi laju alir nitrogen pada sistem tertutup mode *continuous* selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam

Hasil penelitian menunjukkan aktivitas fotokatalitik Zn 02 lebih baik daripada Zn 05 ini berarti dengan memiliki panjang geometri yang lebih besar dapat meningkatkan jumlah *methylene blue* yang terdegradasi. Perbedaan dalam efisiensi degradasi menunjukkan bahwa fotodegradasi tergantung pada bentuk dan ukuran partikel ZnO, yang dapat dikontrol dengan mengubah laju alir nitrogen. Dalam reaksi fotokatalitik, luas permukaan yang besar berarti ukuran partikel yang kecil sehingga memberikan laju konstanta kinetik yang lebih besar karena *methylene blue* yang terdegradasi lebih banyak untuk waktu yang sama 60 menit. Tabel 4.7 Aktivitas fotokatalitik berdasarkan variasi laju alir nitrogen terhadap waktu dan nilai k

Nama sampel	% degradasi MB				$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
	15 min	30 min	45 min	60 min	
Zn 02	39	53	70	76	0.023
Zn 05	33	56	66	72	0.021

4.5 Pengaruh waktu sonikasi

Morfologi partikel ZnO yang ditunjukkan pada gambar 4.20 berdasarkan variasi waktu sonikasi pada sistem tertutup, laju alir 2L/min, pH larutan ≈ 10 , mode *continuous* dengan waktu pengeringan 12 jam.

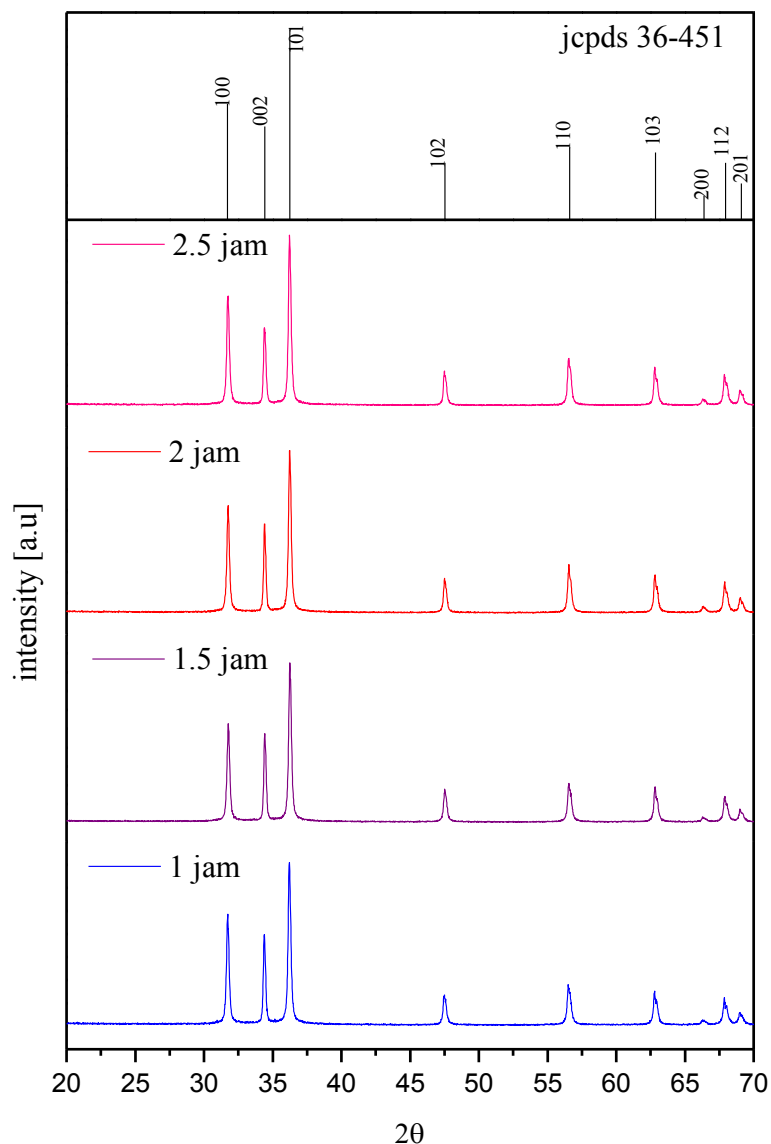


Gambar 4.20 SEM partikel ZnO variasi waktu sonikasi pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode *continuous* dengan waktu pengeringan 12 jam

(a) Zn 02 (b) Zn 06 (c) ZnO 07 (d) ZnO 08

Secara umum kristal ZnO merupakan kristal polar dimana bidang kutub positif adalah Zn dan bidang kutub negatif adalah O. Pertumbuhan kristal ZnO

berorientasi pada arah (1 0 1) karena bidang (1 0 1) (bidang kutub positif) memiliki energi permukaan maksimum sedangkan bidang (1 0 $\bar{1}$) (bidang kutub negatif) memiliki energi permukaan minimum sehingga pertumbuhan sepanjang arah (1 0 1) lebih cepat dibandingkan kearah lain. Gambar 4.21 menunjukkan hasil analisa XRD dari partikel ZnO pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode *continuous* dengan waktu pengeringan 12 jam.



Gambar 4.21 XRD partikel ZnO variasi waktu sonikasi pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode *continuous* dengan waktu pengeringan 12 jam

Hasil analisa XRD dari nanopartikel ZnO yang dihasilkan dengan variasi waktu sonikasi menunjukkan kemurnian fase partikel ZnO tidak terdapat pengotor

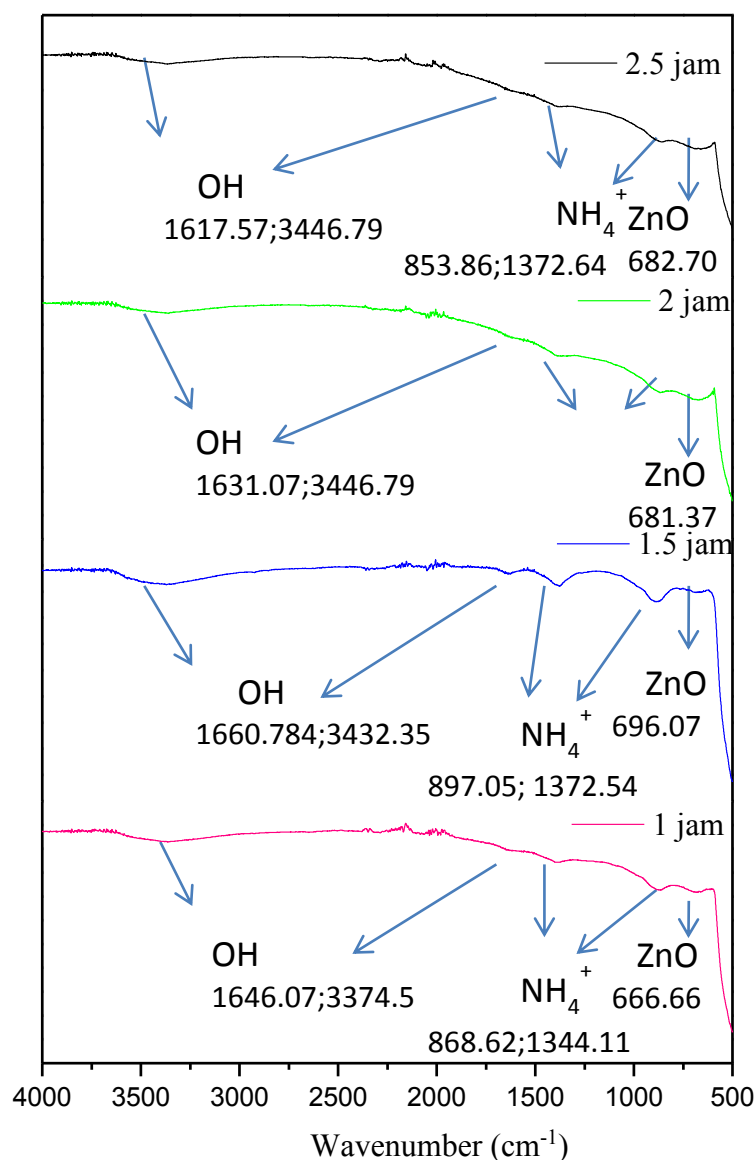
kristal lainnya yang terdeteksi. Semakin lama waktu sonikasi akan meningkatkan kristalinitas partikel ZnO. Semua peak difraksi diberi label dan terindeks ke fase heksagonal (JCPDS no. 36-1451). Semua sampel menunjukkan pola XRD yang sama dengan intensitas yang kuat pada peak (1 0 1).Perubahan terhadap intensitas peak difraksi yang semakin meningkat dan lebar spektral yang menyempit pada peak (1 0 1) akibat dari variasi waktu sonikasi menunjukkan kristalinitas yang baik dari nanopartikel ZnO, lebar peak XRD berhubungan dengan ukuran kristal . Lamanya waktu sonikasi tidak mempengaruhi struktur kristal dan nilai *full-width at half- maximum* (FWHM) berkurang dengan semakin lamanya waktu sonikasi. Persamaan *Scherrer* digunakan untuk mendapatkan ukuran kristal ZnO, perhitungan dilakukan berdasarkan peak tertinggi (1 0 1) dari semua sampel. Berdasarkan persamaan *Scherrer* yang digunakan untuk menghitung rata-rata diameter kristal didapatkan ukuran kristal yang lebih besar dengan semakin lamanya waktu sonikasi. Pada Tabel 4.8 ditunjukkan parameter partikel yang dihasilkan dan kondisi penelitian yang sesuai.

Tabel 4.8 Parameter partikel yang dihasilkan berdasarkan waktu sonikasi

No	Nama Sampel	pH	Waktu sonikasi (jam)	Ukuran kristal (nm)	Surface area (m ² /g)	Morfologi nanoflower
1.	Zn 02	10	1	16.38	6.371	√
2.	Zn 06	10	1.5	16.63	4.390	√
3.	Zn 07	10	2	17.17	0.000	√
4.	Zn 08	10	2.5	17.75	3.704	√

Hasil analisa FTIR partikel ZnO yang dihasilkan dari variasi waktu sonikasi ditunjukkan pada gambar 4.22 pada panjang gelombang antara 500-4000 cm⁻¹. Pita serapan yang luas di kisaran 3000-3500 cm⁻¹ yang menunjukkan penyerapan karakteristik kelompok hidroksil (O-H). Adanya pita serapan pada 821-1385 cm⁻¹ menunjukkan adanya ion amonium yang keberadaannya mencakup sisi aktif pada permukaan fotokatalis sehingga mengganggu aktivitas katalis. Pita serapan di kisaran 400-700 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan Zn-O. Pita serapan ZnO bergeser secara bertahap apabila ukuran partikel sampel menurun. Adanya air di permukaan katalis akan mengurangi sisi aktif pada permukaan katalis. Disisi lain

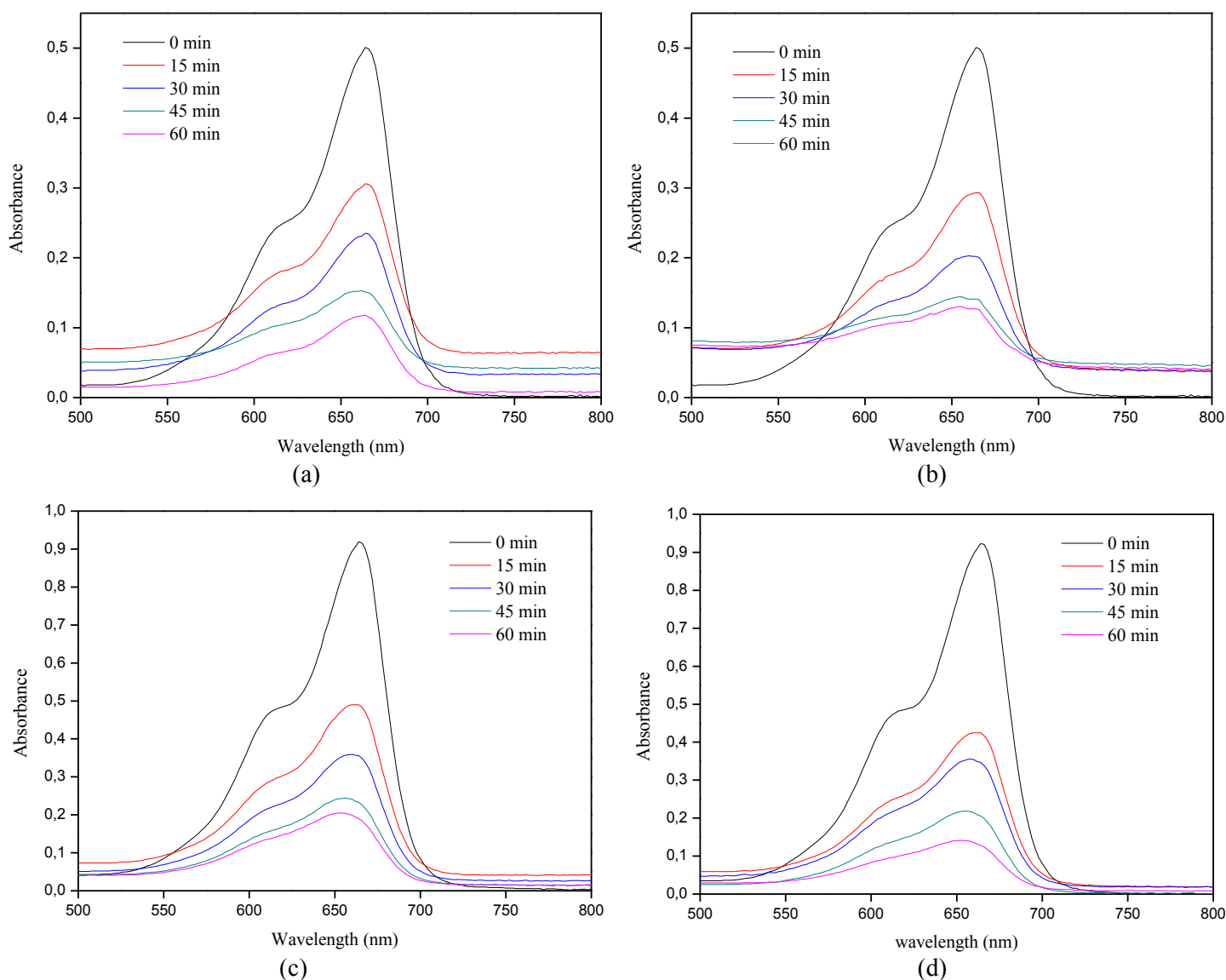
pita serapan deformasi OH berada di kisaran $1800 - 1400 \text{ cm}^{-1}$. Keberadaan kedua pita serapan dengan transmitansi tinggi adalah karena adanya molekul air di permukaan katalis. Fenomena ini akan menghambat reaksi sehingga memberikan aktivitas fotokatalis yang lebih rendah untuk waktu sonikasi 2.5 jam. Pada waktu sonikasi 1 jam pita serapan deformasi OH masih ada tetapi dengan transmisi yang sangat rendah hal ini menunjukkan bahwa aktivitas fotokatalitik menjadi lebih baik.



Gambar 4.22 FTIR partikel ZnO variasi waktu sonikasi pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode *continous* dengan waktu pengeringan 12 jam

Aktivitas fotokatalitik nanopartikel ZnO diukur pada kondisi penelitian yang sama menggunakan larutan *methylene blue* (MB) di bawah sinar matahari selama

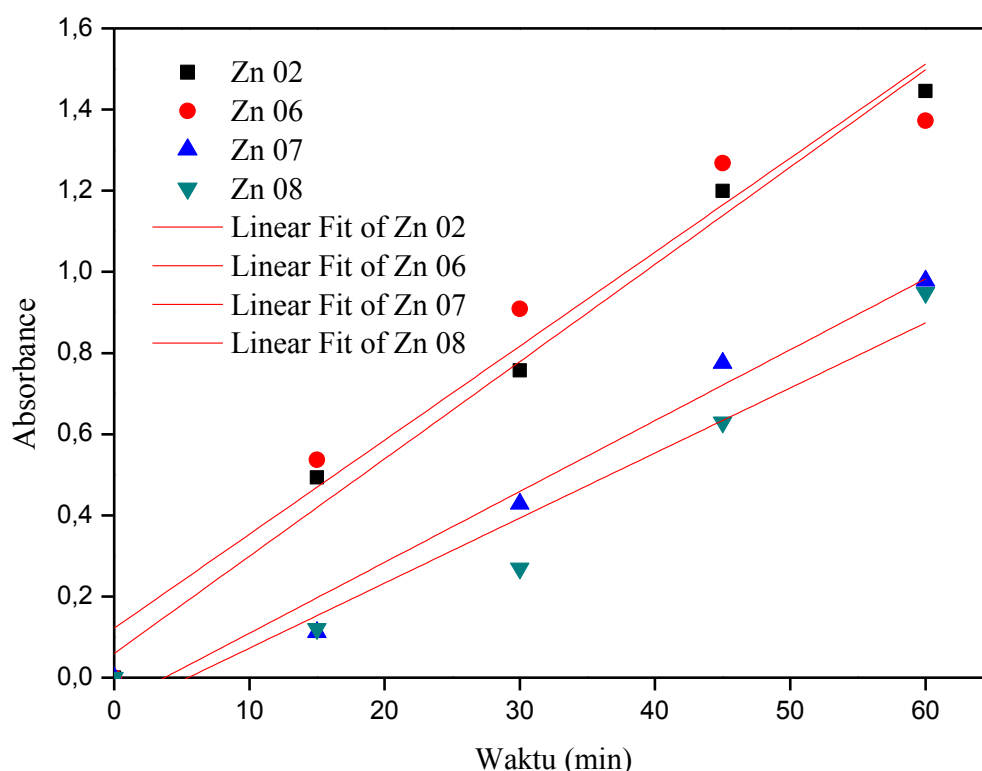
1 jam. Perbedaan dalam efisiensi degradasi menunjukkan bahwa fotodegradasi tergantung pada bentuk dan ukuran partikel ZnO, yang dapat dikontrol dengan waktu sonikasi. Variasi absorbansi larutan MB terhadap waktu dengan adanya partikel ZnO yang berbeda ditunjukkan pada gambar 4.23



Gambar 4.23 Aktivitas fotokatalitik partikel ZnO variasi waktu sonikasi pada sistem tertutup laju alir 2L/min mode *continous* dengan waktu pengeringan 12 jam (a) Zn 02 (b) Zn 06 (c) Zn 07 (c) Zn 08

Efisiensi fotodegradasi (%) tertinggi didapatkan Zn 02 dikarenakan memiliki luas permukaan yang lebih besar untuk degradasi fotokatalitik. Luas permukaan besar akan memberikan sisi aktif yang lebih banyak pada permukaan fotokatalis

ZnO sehingga memberikan efisiensi cahaya bereaksi menyerap ($h\nu$) dan foto eksitasi elektron (e^-) pada pita konduksi memberikan lubang positif (h^+) pada pita valensi. Untuk dapat membandingkan aktivitas fotokatalitik secara langsung digunakan persamaan $\ln (A_0/A) = kt$ dimana A_0 dan A masing-masing merupakan absorbansi awal MB dan absorbansi MB pada waktu reaksi t , k adalah laju konstan kinetik dan t adalah waktu reaksi. Gambar 4.24 menunjukkan kurva yang dihasilkan dari plot $\ln (A_0/A)$ vs t merupakan *pseudo-first-order* dan nilai *slope* dari hasil *fitting line* dapat dianggap sebagai nilai k .



Gambar 4.24 Kurva $\ln (A_0/A)$ vs t fotodegradasi MB variasi waktu sonikasi pada sistem tertutup laju alir 2L/min mode *continous* waktu pengeringan 12 jam

Nilai k yang dihitung untuk sampel Zn 02 ($k = 0.0239 \text{ min}^{-1}$) jauh lebih tinggi nilainya daripada sampel Zn 06 ($k = 0.0231 \text{ min}^{-1}$), Zn 07 ($k = 0.0174 \text{ min}^{-1}$) dan Zn 08 ($k = 0.0160 \text{ min}^{-1}$) yang berarti bahwa aktivitas fotokatalitik dipengaruhi oleh waktu sonikasi. Waktu sonikasi yang tidak terlalu lama akan menghasilkan ukuran partikel yang lebih kecil yang akan memiliki luas permukaan yang lebih besar. Aktivitas fotokatalitik dalam beberapa waktu dan nilai k yang ditunjukkan dengan konstanta laju reaksi untuk MB degradasi dari katalis yang berbeda dihitung dan tercantum dalam Tabel 4.9

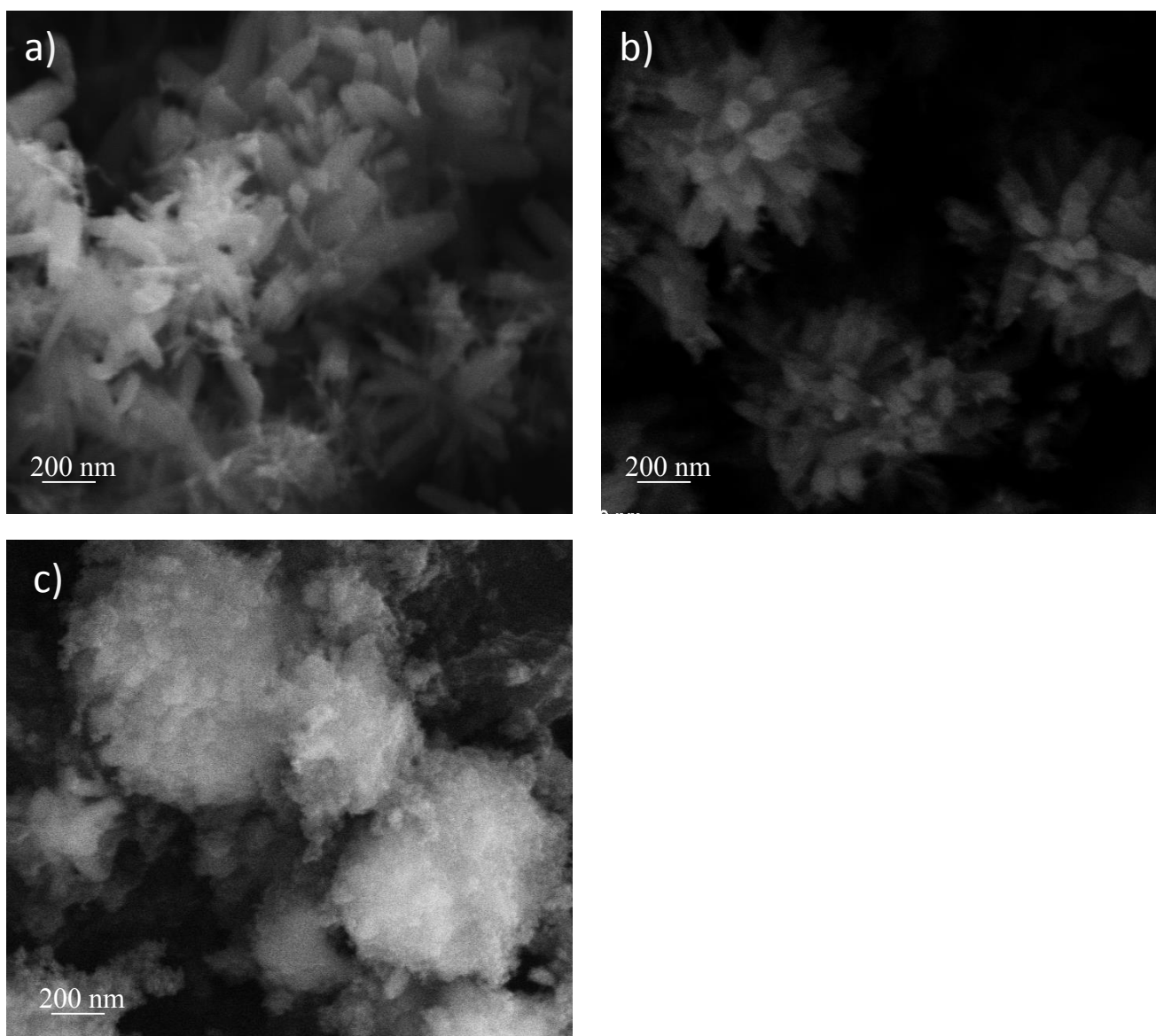
Tabel 4.9 Aktivitas fotokatalitik berdasarkan waktu sonikasi terhadap waktu dan nilai k

Nama sampel	% degradasi MB				k (min ⁻¹)
	15 min	30 min	45 min	60 min	
Zn 02	39	53	70	76	0.0239
Zn 06	42	59	72	75	0.0231
Zn 07	11	24	54	62	0.0174
Zn 08	11	35	47	61	0.0160

4.5 Pengaruh penambahan silika

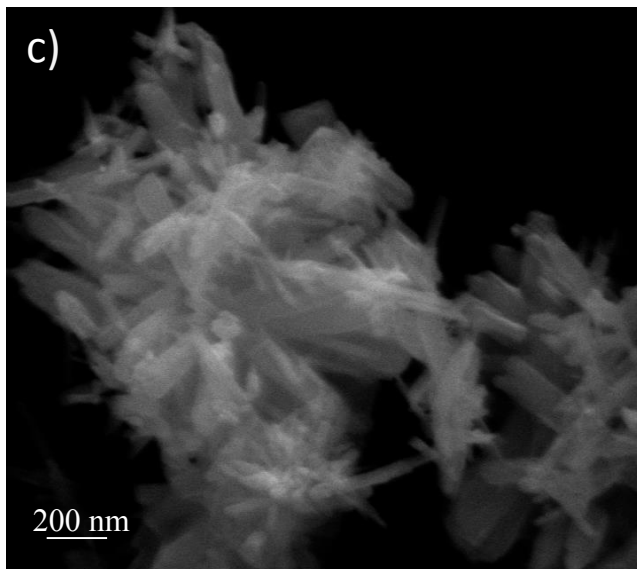
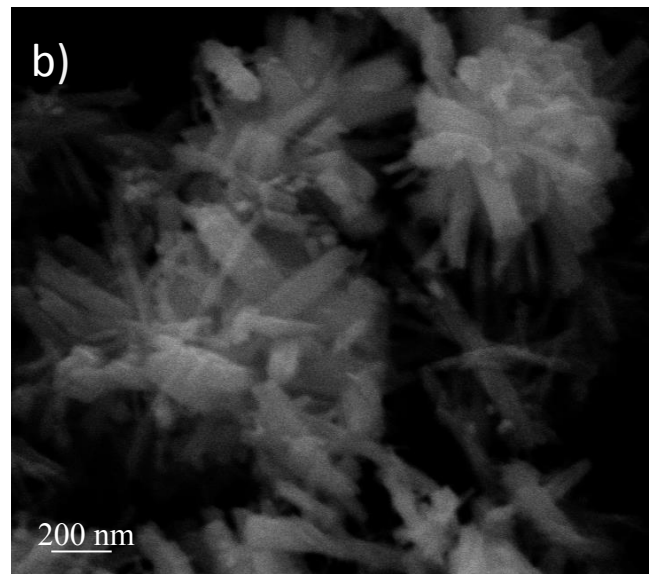
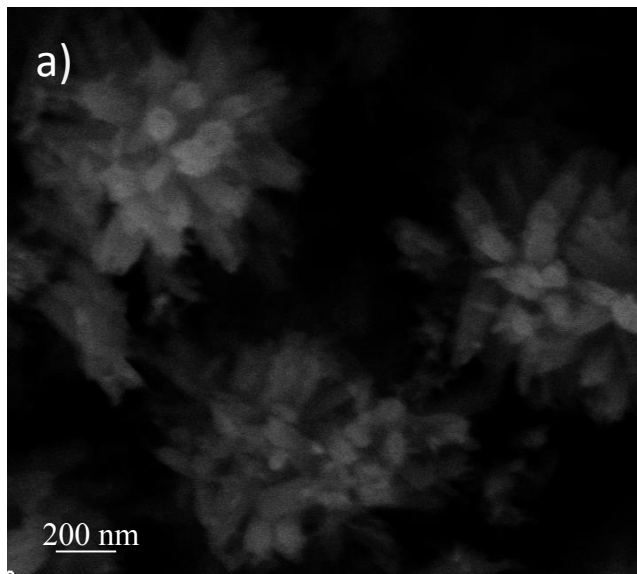
Koloid ZnO tidak bisa stabil karena perubahan dari partikel ZnO dalam koloid menjadi ion Zn terlarut sehingga partikel ZnO teragregasi dengan cepat. Untuk partikel ZnO, peningkatan waktu sonikasi menyebabkan lebih banyak partikel yang teraglomerasi. Ini mungkin disebabkan oleh perubahan bertahap dari partikel yang awalnya terjadi aglomerasi ringan yang tergantung pada bentuk fisik kemudian menjadi lebih teraglomerasi yang bergantung pada ikatan kimia. Hasil studi literatur menunjukkan bahwa karakteristik partikel ZnO yang dihasilkan bergantung pada variasi kondisi seperti konsentrasi garam (ion Zn), temperatur dan pelarut yang digunakan selain itu perbedaan sumber ion Zn dapat juga mempengaruhi morfologi partikel yang dihasilkan. Dalam penelitian ini yang berperan dalam reaksi pembentukan morfologi ZnO nanoflower adalah jumlah ion OH⁻ yang dihasilkan dari variasi pH dengan penambahan NH₄OH dalam larutan.

SiO₂ merupakan material yang paling banyak digunakan sebagai material komposit karena relatif mudah pembuatannya, memiliki stabilitas yang baik dan cocok dengan bahan lain sehingga dalam penelitian ini digunakan SiO₂ sebagai material komposit ZnO dengan tujuan memperbaiki sifat ZnO untuk mencapai sifat baik yang dihasilkan dari interaksi sinergis dari dua komponen kimia tersebut. Gambar 4.25 menunjukkan hasil SEM ZnO-silika variasi konsentrasi silika yang ditambahkan pada waktu sonikasi ke-45 menit pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode *continous* total waktu sonikasi selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam.



Gambar 4.25 SEM partikel ZnO-Silika variasi konsentrasi silika pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode *continous* waktu sonikasi selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam (a) Zn-Si 01 (b) Zn-Si 02 (c) ZnO-Si 07

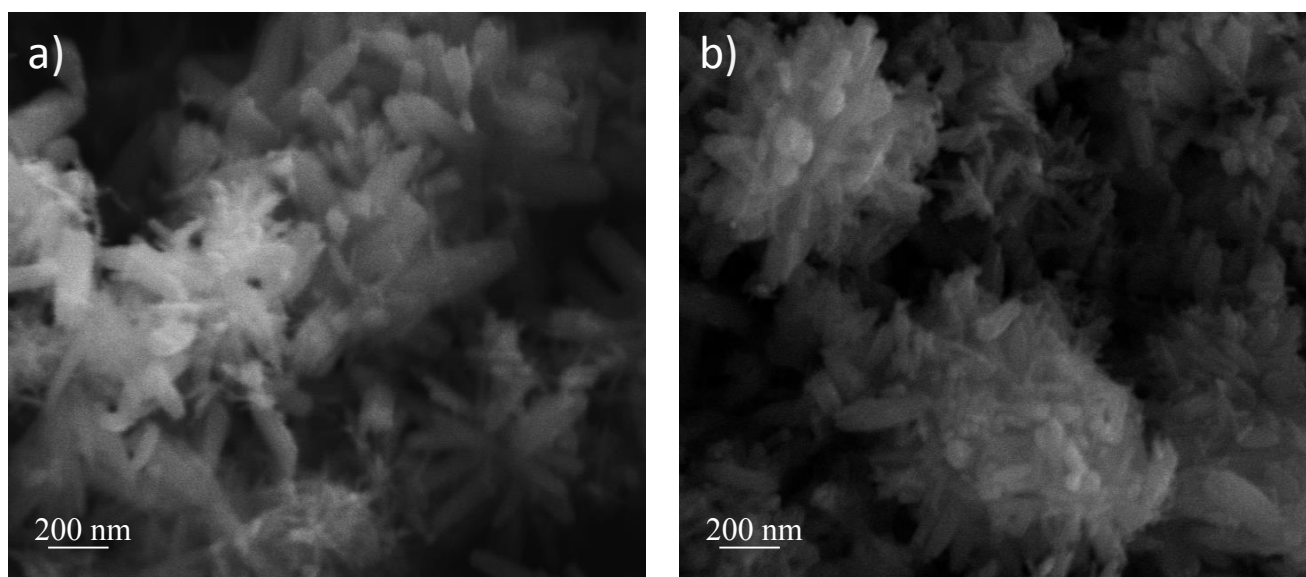
Hasil analisa SEM menunjukkan konsentrasi silika yang ditambahkan mempengaruhi morfologi partikel ZnO, semakin besar konsentrasi silika yang ditambahkan bentuk partikel ZnO menjadi tidak tampak seperti *nanoflower*. Berikut ini gambar SEM yang dihasilkan dengan menggunakan variasi waktu penambahan silika 750 ppm pada sistem tertutup laju alir 2L/min mode *continous* dengan waktu pengeringan 12 jam:



Gambar 4.26 SEM partikel ZnO-Silika variasi waktu penambahan konsentrasi silika 750 ppm pada sistem tertutup laju alir 2L/min mode *continuous* dengan waktu pengeringan 12 jam (a) Zn-Si 02 (b) Zn-Si 03 (c) Zn-Si 04

Adanya radiasi ultrasonik pada partikel ZnO yang terdispersi dalam larutan basa dengan penambahan silika menyebabkan inti ZnO terlapisi lebih cepat oleh silika. pH merupakan parameter penting untuk mengendalikan ukuran partikel dalam koloid karena mempengaruhi stabilitas permukaan dan interaksi partikel. *The zero points of charge* (pHzpc) diperoleh dari pengukuran zeta potensial sebagai fungsi dari pH. Pada pH netral nanopartikel SiO₂ memiliki permukaan bermuatan negatif sedangkan permukaan ZnO adalah positif. Pengaruh ultrasonik terhadap kecepatan silika terhidrolisis terutama disebabkan oleh kavitasi akustik

yang meliputi tiga tahap diskrit : nukleasi , pertumbuhan gelembung dan runtuhnya implusif. Hasil SEM partikel komposit ZnO-Silika dengan konsentrasi silika 750 ppm dengan variasi waktu penambahan yang ditunjukkan tidak mempengaruhi bentuk asli partikel ZnO hanya mempengaruhi ukuran *nanoflower* yang dihasilkan, dengan penambahan silika ukuran ZnO *nanoflower* lebih seragam. Morfologi yang ditunjukkan dari ketiga variabel yang digunakan Zn-Si 04 mempunyai ukuran *nanoflower* yang lebih besar daripada Zn-Si 02 dan Zn-Si 03. Dalam penelitian ini pengaruh penambahan silika juga dilihat dari sumber silika yang digunakan. Gambar 4.27 menunjukkan SEM partikel komposit ZnO-silika dengan variasi sumber silika yang digunakan pada konsentrasi sama yaitu 250 ppm ditambahkan pada menit ke-45 pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode *continous* selama 1 jam dengan waktu pengeringan 12 jam.

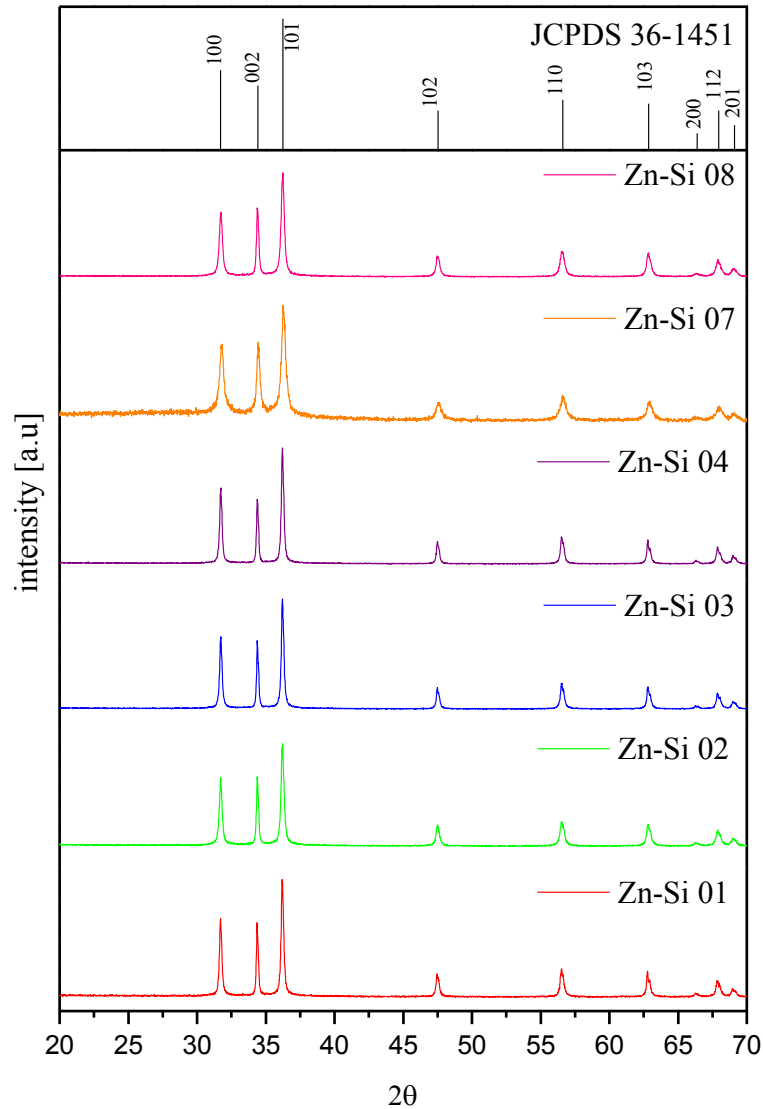


Gambar 4.27 SEM partikel ZnO-Silika variasi sumber silika konsentrasi 250 ppm waktu pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode *continous* selama 1 jam dan waktu pengeringan 12 jam penambahan pada menit ke-45

(a) Zn-Si 01 (b) Zn-Si 08

Morfologi partikel yang ditunjukkan dengan adanya variasi sumber silika yang digunakan pada sistem tertutup didapatkan bahwa ZnO-silika (Zn-Si 08) yang dihasilkan dengan menggunakan larutan waterglass encer tidak mempengaruhi bentuk ZnO. Gambar 4.28 menunjukkan hasil analisa XRD untuk partikel komposit ZnO-silika untuk masing-masing variabel pada sistem tertutup

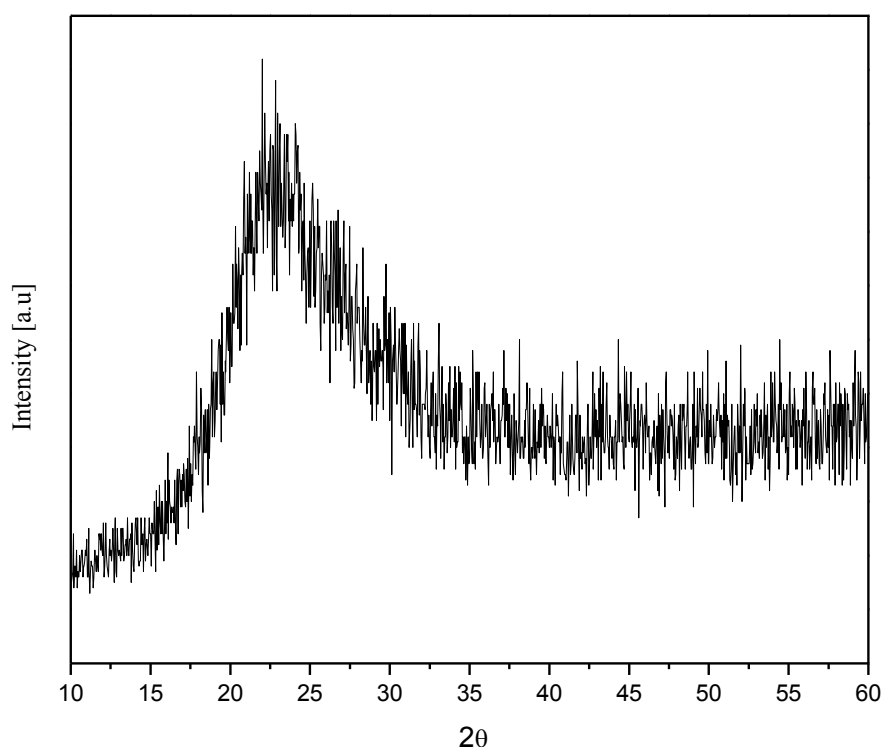
laju alir nitrogen 2L/min menggunakan mode *continuous* dengan waktu pengeringan selama 12 jam



Gambar 4.28 XRD partikel komposit ZnO-Silika pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min menggunakan mode *continuous* waktu pengeringan 12 jam

Hasil analisa XRD menunjukkan bahwa karakteristik peak masih sesuai dengan fase hexagonal ZnO yang berarti lapisan silika tidak mempengaruhi struktur kristal nanopartikel ZnO. Semua peak difraksi diberi label dan terindeks ke fase heksagonal (JCPDS no. 36-1451). Perubahan terhadap intensitas peak difraksi yang semakin meningkat dan lebar spektral yang menyempit pada peak (1 0 1) akibat dari variasi konsentrasi silika menunjukkan kristalinitas yang baik dari partikel komposit ZnO-silika, lebar peak XRD berhubungan dengan ukuran

kristal. Hasil analisa XRD untuk nanopartikel silika murni berbentuk amorf ditunjukkan pada Gambar 4.29



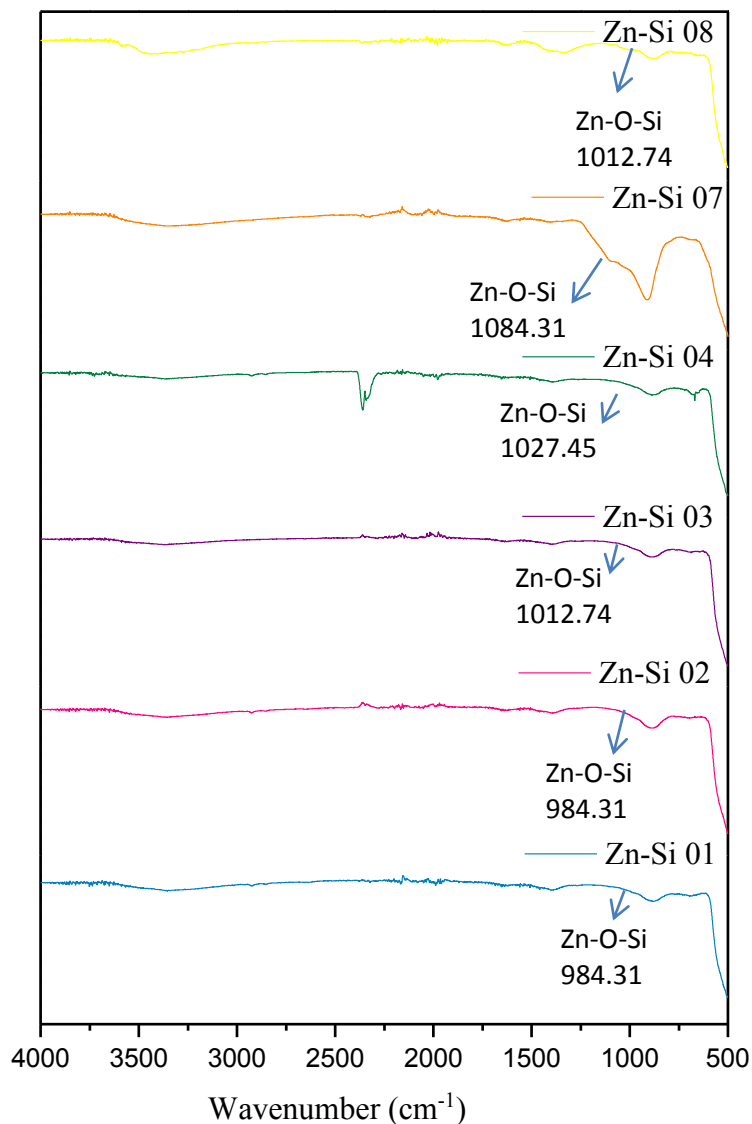
Gambar 4.29 XRD Silika murni

Berdasarkan persamaan *Scherrer* yang digunakan untuk menghitung rata-rata diameter kristal didapatkan ukuran kristal yang lebih kecil untuk konsentrasi silika yang lebih besar karena adanya silika dapat menghambat pertumbuhan partikel ZnO. Pada Tabel 4.10 ditunjukkan parameter partikel yang dihasilkan dan kondisi penelitian yang sesuai.

Tabel 4.10 Parameter partikel yang dihasilkan berdasarkan penambahan silika

No	Nama Sampel	Konsentrasi silika	Waktu penambahan (min)	Ukuran kristal (nm)	Surface area (m ² /g)
1.	Zn-Si 01	250 ppm	45	18.51	4.406
2.	Zn-Si 02	750 ppm	45	15.66	0.453
3.	Zn-Si 03	750 ppm	60	17.95	4.508
4.	Zn-Si 04	750 ppm	75	18.64	4.589
5	Zn-Si 07	0.1 M	45	9.95	
6	Zn-Si 08	250 ppm	45	14.49	8.292

Hasil analisa FTIR partikel komposit ZnO-silika yang dihasilkan dari variasi penambahan silika pada sistem tertutup laju alir nitrogen 2L/min mode *continuous* waktu pengeringan 12 jam ditunjukkan pada gambar 4.30 pada panjang gelombang antara 500-4000 cm^{-1} .

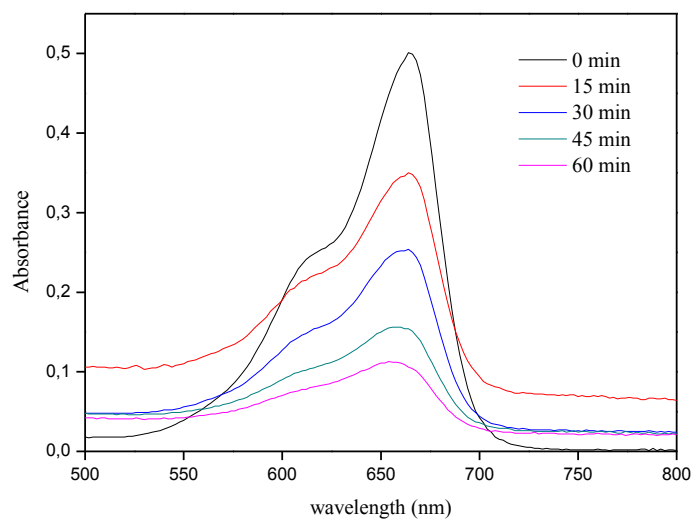


Gambar 4.30 FTIR partikel komposit ZnO-Silika variasi penambahan silika pada sistem tertutup laju alir 2L/min mode *continuous* waktu pengeringan 12 jam

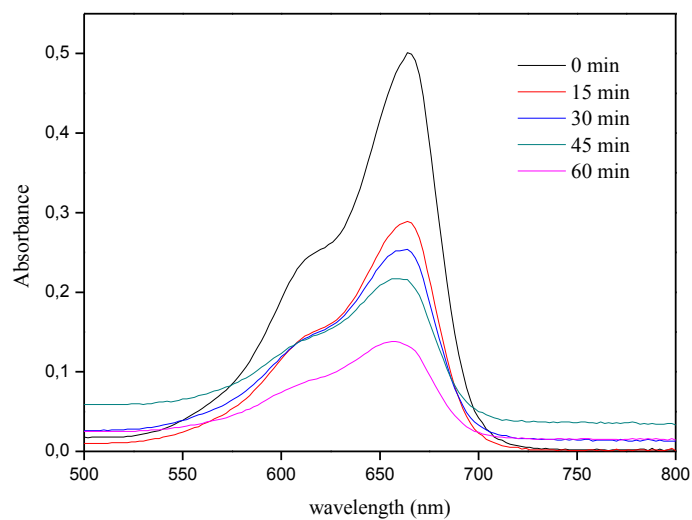
Spektrum FTIR partikel komposit ZnO-silika menunjukkan tambahan pita serapan di kisaran 980-1190 cm^{-1} mengkonfirmasi adanya ikatan Zn-O-Si. Pita serapan yang luas di kisaran 3000-3500 cm^{-1} yang menunjukkan penyerapan karakteristik kelompok hidroksil (O-H). Adanya pita serapan pada 821-1385 cm^{-1} menunjukkan adanya ion amonium yang keberadaannya mencakup sisi aktif pada

permukaan fotokatalis sehingga mengganggu aktivitas fotokatalitik. Pita serapan di kisaran $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan Zn-O. Efisiensi fotodegradasi (%) Zn-Si 02 lebih rendah daripada dibandingkan dengan sampel ZnO yang terlapisi silika yang lain karena adanya kandungan molekul air yang tinggi terserap pada katalis. Hal ini dapat dibuktikan dengan pita serapan yang kuat pada $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ di spektrum FTIR.

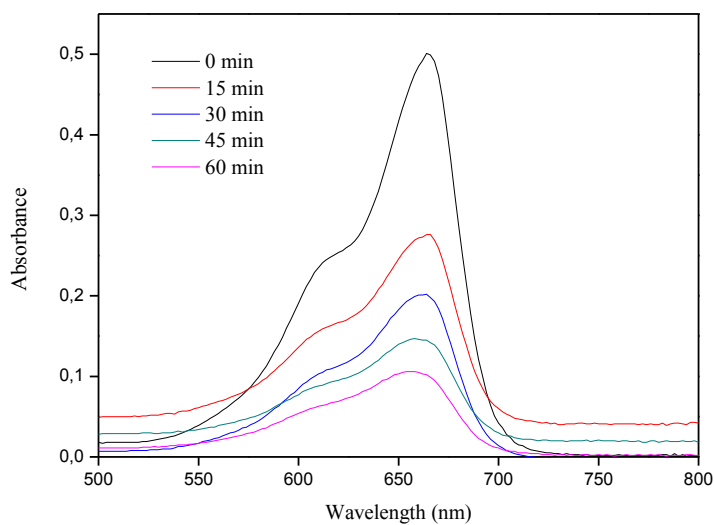
Aktivitas fotokatalitik partikel komposit ZnO-silika diukur pada kondisi penelitian yang sama menggunakan larutan *methylene blue* (MB) di bawah sinar matahari selama 1 jam. Efisiensi fotodegradasi (%) dengan variasi konsentrasi, waktu penambahan dan sumber silika yang digunakan didapatkan sampel Zn-Si 04 lebih tinggi diantara beberapa sampel lain yang juga ditambahkan dengan silika. Sebelumnya, partikel ZnO murni (ZnO 02) memiliki aktivitas fotokatalitik tertinggi diantara sampel ZnO murni yang lain akan tetapi lebih rendah setelah dibandingkan dengan ZnO yang sudah ditambahkan silika (Zn-Si 04) dikarenakan dengan adanya silika pada permukaan ZnO dapat mengurangi interaksi antara ZnO dengan $[\text{OH}^-]$ sehingga meningkatkan stabilitas inti partikel ZnO yang memungkinkan untuk mendegradasi *methyl blue* lebih banyak. Perbedaan dalam efisiensi degradasi menunjukkan bahwa fotodegradasi tergantung pada bentuk dan ukuran partikel ZnO, yang dapat dikontrol dengan memvariasi konsentrasi, waktu penambahan dan sumber silika yang digunakan. Namun besarnya konsentrasi silika yang ditambahkan juga harus diperhatikan. Aktivitas fotokatalitik menjadi menurun jika permukaan nanopartikel ZnO dilapisi dengan silika dengan konsentrasi yang lebih besar. Permukaan menjadi tidak memiliki kemampuan fotokatalitik dan tidak akan menghasilkan pasangan hole dan elektron di bawah radiasi sinar matahari. Meskipun kandungan didalam nanopartikel cukup aktif dan mungkin menghasilkan beberapa pasangan hole dan elektron di bawah radiasi sinar matahari namun beberapa ada yang gagal berpasangan karena tidak dapat pindah ke permukaan partikel maka tidak dapat berinteraksi dengan larutan. Pita valensi dan pita konduksi silika terletak jauh lebih rendah dan lebih tinggi energi dari pita energi ZnO. Oleh karena itu, di bawah radiasi sinar matahari lapisan silika bertindak sebagai penghalang untuk mencegah migrasi elektron / hole yang dihasilkan di ZnO ke permukaan (Siddiquey,2011).



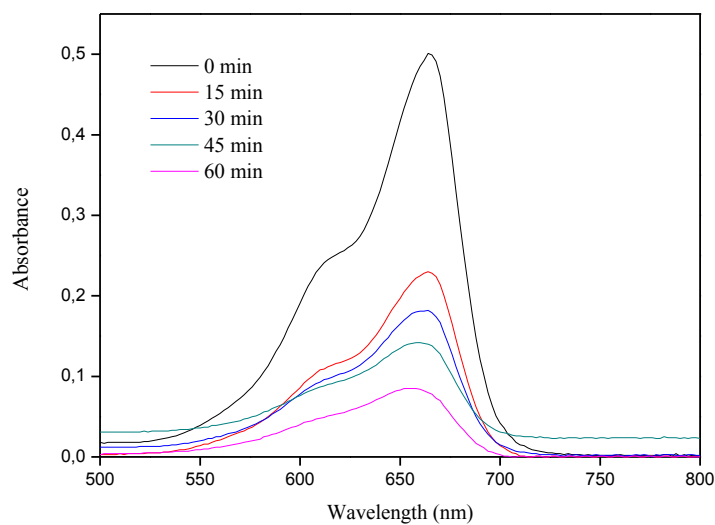
(a)



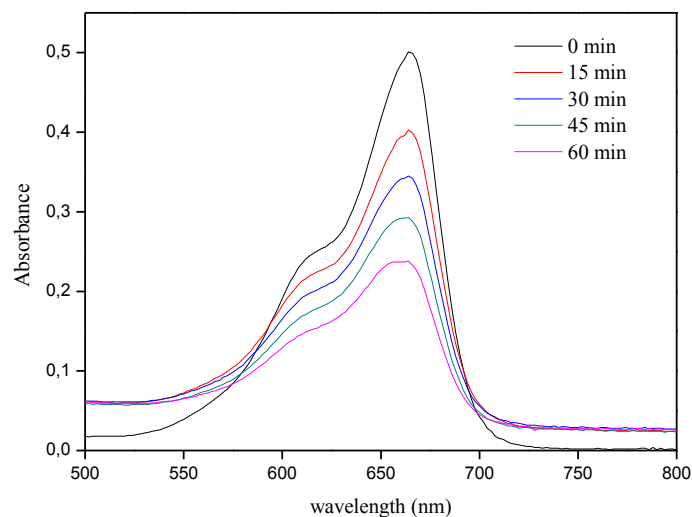
(b)



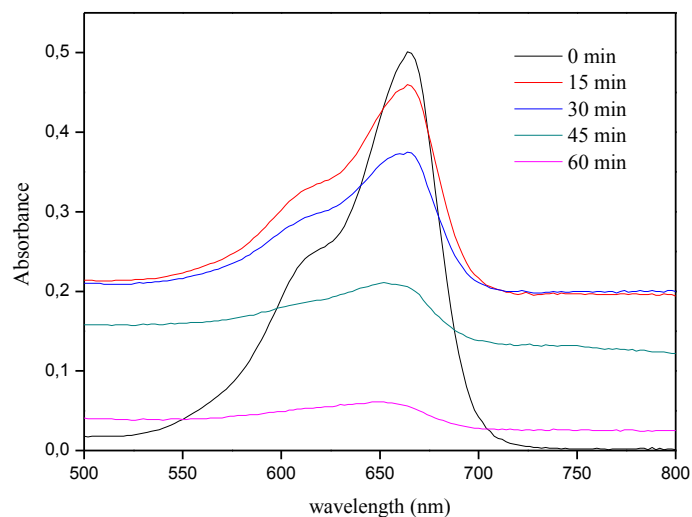
(c)



(d)



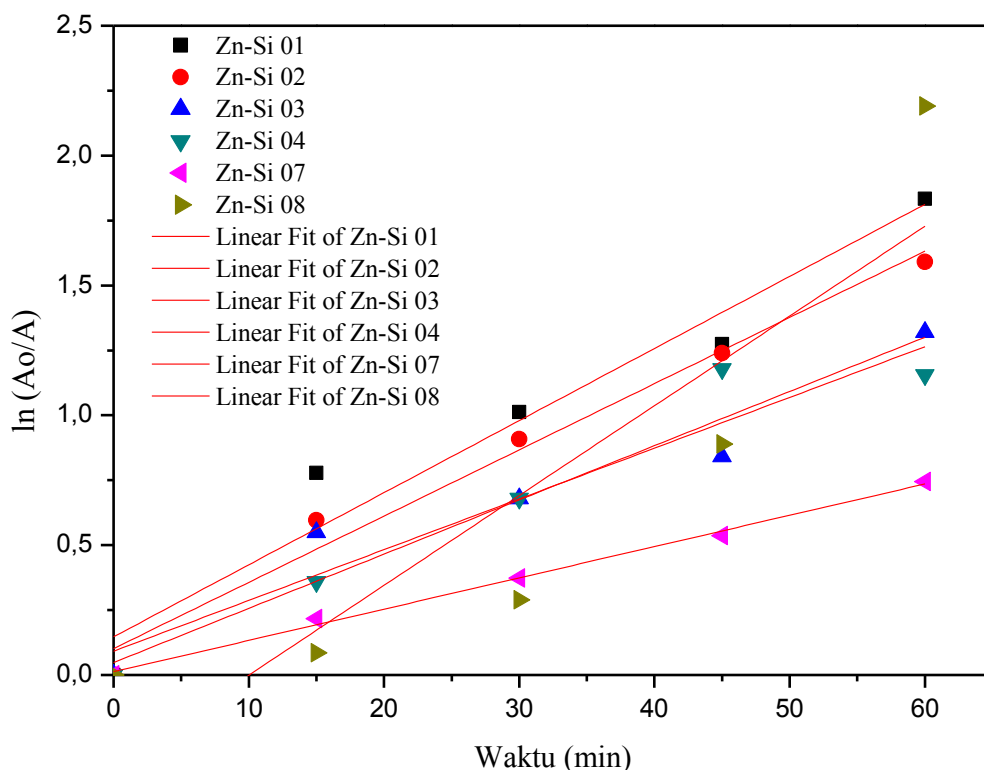
(e)



(f)

Gambar 4.31 Aktivitas fotokatalitik partikel komposit ZnO-silika pada sistem tertutup mode *continuous* waktu pengeringan 12 jam

Gambar 4.32 menunjukkan kurva yang dihasilkan dari plot $\ln (A_0/A)$ vs t nilai *slope* dari hasil *fitting line* dapat dianggap sebagai nilai k.



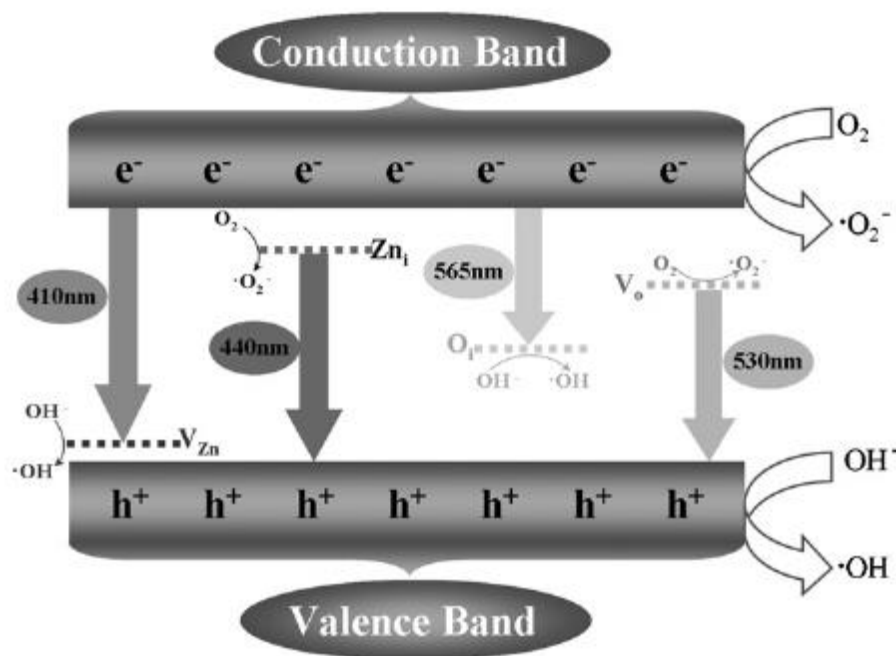
Gambar 4.32 Kurva $\ln(A_0/A)$ vs t fotodegradasi MB partikel komposit ZnO-silika
Membandingkan aktivitas fotokatalitik secara langsung digunakan persamaan $\ln (A_0/A) = kt$ dimana A_0 dan A masing-masing merupakan absorbansi awal MB dan absorbansi MB pada waktu reaksi t, k adalah laju konstan kinetik dan t adalah waktu reaksi . Nilai k yang ditunjukkan dengan konstanta laju reaksi untuk MB degradasi dari katalis yang berbeda dihitung dan tercantum dalam Tabel 4.11

Tabel 4.11 Aktivitas fotokatalitik berdasarkan penambahan silika terhadap waktu dan nilai k

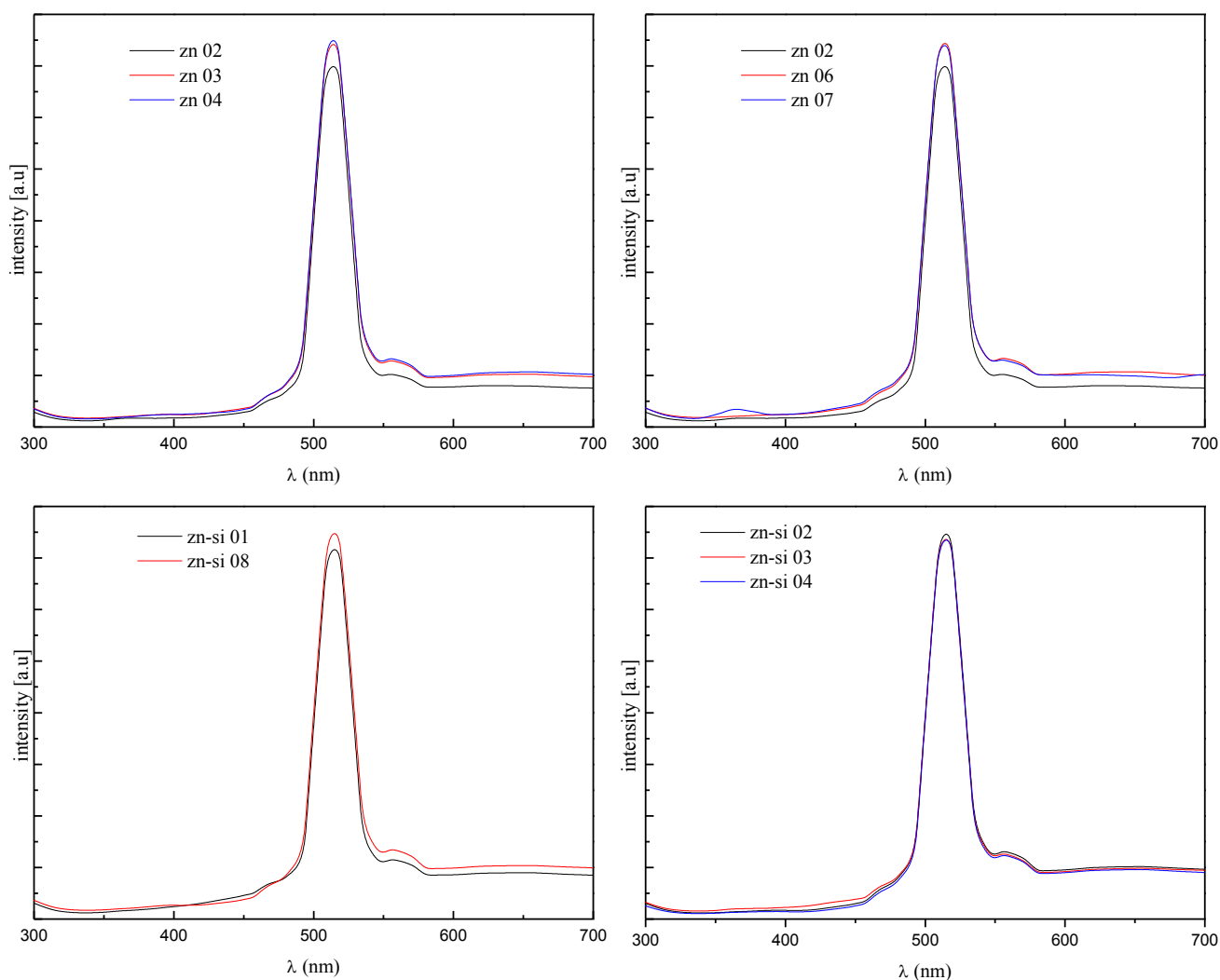
Nama sampel	Konsentrasi Silika	Waktu penambahan (min)	% degradasi MB				k (min ⁻¹)
			15 min	30min	45 min	60min	
Zn-Si 01	250 ppm	45	30	49	69	78	0.020
Zn-Si 02	750 ppm	45	42	49	56	73	0.019
Zn-Si 03	750 ppm	60	44	59	71	79	0.025
Zn-Si 04	750 ppm	75	54	63	72	84	0.027
Zn-Si 07	0.1 M	45	19	31	41	52	0.012
Zn-Si 08	250 ppm	45	8	25	59	89	0.034

4.6 Analisa photoluminesens

Surface defects partikel ZnO dapat diamati dengan PL spektra yang ditunjukkan pada gambar 4.34 untuk masing-masing partikel ZnO murni dan partikel nanokomposit ZnO-silika. Cacat permukaan menyebabkan waktu *delay* naik selama pencahayaan UV dan rekombinasi irradiative antara hole dan elektron yang menurunkan aktivitas ZnO. Semua sampel hasil analisa PL untuk partikel ZnO murni maupun partikel nanokomposit ZnO-silika menunjukkan pada daerah emisi hijau yaitu antara 490 - 570 nm. Emisi hijau pada 530 nm untuk sampel hampir cocok dengan celah energi antara tingkat V_o dan pita valensi. Cacat intrinsik (intrinsic defects) seperti kekosongan oksigen (V_o), kekosongan Zn (V_{Zn}), interstisi oksigen (O_i), interstisi Zn (Zn_i), dan *antisites* oksigen juga berpengaruh untuk emisi yang terlihat. Gambar 4.33 menunjukkan relevansi antara emisi yang terlihat sesuai kecacatan dalam sampel partikel ZnO (Lai dkk, 2011) dan dapat dijelaskan dalam penelitian ini emisi hijau yang terlihat disebabkan oleh adanya V_o .



Gambar 4.33 Struktur pita energi dari partikel ZnO bersama dengan mekanisme dari fotoluminesens dan fotokatalis . (V_o : kekosongan oksigen , V_{Zn} : kekosongan Zn , O_i : oksigen interstitial , Zn_i : interstitial Zn)



Gambar 4.34 Analisa PL partikel ZnO murni dan partikel nanokomposit ZnO-silika

Sebagai jenis yang penting dalam menunjukkan kecacatan pada ZnO, V_o sering ada dalam bentuk ion yang berbeda seperti V_o^\bullet , $V_o^{\bullet\bullet}$, V_o^- , V_o^{2-} , yang semuanya menguntungkan untuk pemisahan elektron-hole sehingga menentukan kontribusi yang lebih jelas bagi aktivitas fotokatalis daripada jenis kecacatan yang lain.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari hasil penelitian proses pembuatan partikel ZnO dengan metode sonikasi dapat diambil beberapa kesimpulan sementara, diantaranya :

1. Ukuran diameter kristal partikel ZnO dipengaruhi oleh beberapa parameter diantaranya waktu sonikasi, pH larutan ZnO, jenis mode yang digunakan dan waktu pengeringan partikel.
2. Semakin lama waktu sonikasi ukuran diameter kristal semakin besar hal ini disebabkan terjadinya aglomerasi antar partikel
3. Pada waktu pengeringan yang sama ukuran diameter kristal pada pH 9 lebih besar daripada pH 10 karena pada kondisi yang sangat basa kelarutan meningkat sehingga jumlah ion OH yang terlarut dalam larutan sangat banyak untuk bereaksi membentuk ZnO dan dengan proses pengendapan yang lebih cepat menyebabkan terbentuk ukuran partikel yang lebih kecil.
4. Jenis mode yang menghasilkan ukuran diameter paling kecil adalah jenis mode *continuous* sehingga memberikan aktivitas fotokatalitik tertinggi yaitu 78% dibandingkan dengan mode *pulsed* 2:1 dan *pulsed* 3:1 yang hanya 66% dan 50%
5. Waktu pengeringan 12 jam mempunyai ukuran diameter kristal lebih besar daripada waktu pengeringan 6 jam karena terjadi sintering ketika waktu pengeringan berlanjut
6. Ketika konsentrasi silika dibawah 0.1 M adanya silika tidak mempengaruhi aktivitas fotokatalitik akan tetapi ketika konsentrasi silika 0.1 M aktivitas fotokatalitik menjadi menurun menjadi 19%

5.2 Saran

Dari hasil penelitian proses pembuatan partikel ZnO dengan metode sonikasi adapun saran dari penulis untuk peneliti selanjutnya adalah untuk mengkaji lebih lanjut pengaruh nitrogen terhadap pembentukan partikel melalui variasi sumber nitrogen yang digunakan.

APPENDIKS

1. Pembuatan larutan prekursor

Bahan yang digunakan:

- Kristal $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a E.merck, D-1600 Darmstadt, F.R.Germany 98,5%
- Larutan NH_3
- Aquadest

Menentukan massa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,2 M yang dibutuhkan dalam 100 ml aquadest:

$$\begin{aligned} gr &= M \times volume \times Mr \\ &= 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \times 0,1 \text{ l} \times 261,44 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \\ &= 5,2288 \text{ gr} \\ m \text{ total} &= \frac{100 \%}{99,5 \%} \times 5,2288 \text{ gr} \\ &= 5,3085 \text{ gr} \end{aligned}$$

2. Pembuatan sol silika

Bahan yang digunakan :

- Sodium Silicate Merck KGaA 64271 Darmstadt Germany 27%
- Aquadest

Menentukan volume Sodium Silicate 0,1 M yang dibutuhkan dalam 200 ml aquadest

:

$$\begin{aligned} gr &= M \times volume \times Mr \\ &= 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \times 0,2 \text{ l} \times 60,0855 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \\ &= 1,20171 \text{ gr} \\ m \text{ total} &= \frac{100 \%}{27 \%} \times 1,20171 \text{ gr} \\ &= 4,45 \text{ gr} \\ BM \text{ SiO}_2 &= 28,0855 + 2 (16) \\ &= 60,0855 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \\ volume \text{ campuran} &= \frac{massa \text{ total}}{\rho \text{ campuran}} \end{aligned}$$

$$= \frac{4,45 \text{ gr}}{1,346 \text{ gr/ml}}$$

$$= 3,306 \text{ ml}$$

3. Pembuatan larutan KOH 0,1 M

Bahan yang digunakan :

- KOH Merck KGaA Darmstadt Germany 98%
- Aquadest

Menentukan massa KOH 0,1 M yang dibutuhkan dalam 200 ml aquadest:

$$gr = M \times volume \times Mr$$

$$= 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \times 0,2 \text{ l} \times 56 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$$

$$= 1,12 \text{ gr}$$

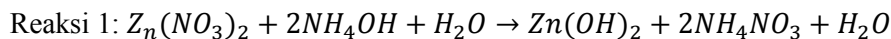
$$m \text{ total} = \frac{100 \%}{98 \%} \times 1,12 \text{ gr}$$

$$= 0,41 \text{ gr}$$

4. Menghitung nilai Hasil Kali Kelarutan (Ksp)

Perhitungan nilai Ksp untuk pH 9

Volume larutan amonia = 10 ml



m 20 mol 16 mol

r 16 mol

s 4 mol 4 mol 8 mol 16 mol 8 mol

Zat yang habis bereaksi ditentukan dengan membandingkan jumlah mol terhadap koefisien reaksinya kemudian dipilih nilai yang paling kecil

Diketahui Ksp (Zn(OH)₂) = 3x10⁻⁶ M

$$\left. \begin{array}{l} \text{Ksp larutan} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 0,038 \text{ M} \\ \text{H}_2\text{O} = 0,038 \text{ M} \end{array} \right\} 1,444 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Ksp larutan > Ksp (Zn(OH)₂) terbentuk endapan

Selanjutnya, reaksi 2 :



m 8 mol 16 mol 8 mol 16 mol

r

s 8 mol 8 mol

Diketahui $K_{sp} [Zn(NH_3)_4](NO_3)_2 = 9.33 \times 10^{-3} M$

$$K_{sp} \text{ larutan} \rightarrow \frac{8 \text{ mol}}{110 \text{ ml}} \rightarrow \left. \begin{array}{l} M \text{ NH}_4\text{NO}_3 = 0,072 \text{ M} \\ M \text{ NH}_4\text{NO}_3 = 0,072 \text{ M} \end{array} \right\} 5.184 \times 10^{-3} M$$

$K_{sp} \text{ larutan} < K_{sp} [Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$ larut sempurna

5. Menghitung ukuran kristal

Rumus Scherer :

$$D = \frac{0.94 \times \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta}$$

Contoh: Menghitung ukuran kristal sampel Zn 01

Intensitas tertinggi pada sudut $36,238^\circ = 3287$

Sudut atas dan sudut bawah didapatkan dari $\frac{1}{2}$ nilai intensitas tertinggi, $\frac{1}{2} \times 3287 = 1643,5$

Mencari nilai sudut atas dan sudut bawah yang mempunyai intensitas 1643,5 dengan interpolasi dan didapatkan nilai berikut:

Sudut atas = $36,36674^\circ$

Sudut bawah = $36,1193^\circ$

$2\theta = 36,238^\circ$

$$FWHM = \frac{36,36674 - 36,1193}{2} = 0,2474^\circ$$

$$\beta_{1/2} = \frac{0.2474}{180} \times 2\pi = 0,00863 \text{ rad}$$

$$2\theta \text{ (rad)} = \frac{36,238}{2} \times \frac{\pi}{180} = 0,3162$$

$$D = \frac{k \times \lambda}{\cos \theta \times \beta_{1/2}} = \frac{0,94 \times 1,54}{\cos 0,3162 \times 0,00863} = 16,13 \text{ nm}$$

Kurva hubungan absorbansi vs konsentrasi

